



UNIVERZITET U NOVOM SADU
PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET
DEPARTMAN ZA HEMIJU, BIOHEMIJU I
ZAŠTITU ŽIVOTNE SREDINE



Aleksandra Tubić

EFEKTI PRIMENE OZONA, OZON/VODONIK-
PEROKSIDA I HIPOHLORITA NA PROMENU
SADRŽAJA PRIRODNIH ORGANSKIH MATERIJIA I
OKSIDACIONIH NUSPROIZVODA U VODI NAKON
PROCESA KOAGULACIJE, FLOKULACIJE I
ADSORPCIJE

- doktorska disertacija -

Novi Sad, 2010. godina

Ova disertacija predstavlja rezultat istraživanja rađenih na poluindustrijskom (pilot) postrojenju za tretman vode za piće u Vodovodu Zrenjanin i u Laboratoriji za hemijsku tehnologiju i zaštitu životne sredine, Departmana za hemiju, biohemiju i zaštitu životne sredine, Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu. Predstavljani rezultati, objavljeni u domaćim i međunarodnim časopisima, deo su rezultata projekata Ministarstva nauke i tehnološkog razvoja „Razvoj sistema kontrole kvaliteta i unapređenje procesa zaštite voda“ (projekat ON142058), kao i EUREKA projekta E! 3644 SEPAR „Arsenic and pesticide removal from natural water by an effective, safe and compact-sized separation system“.

Želela bih da se zahvalim Prof. dr Boži Dalmaciji što mi je omogućio izradu doktorske disertacije, kao i na pomoći koju mi je tokom rada pružao.

Posebnu zahvalnost dugujem mentorki Doc dr Jasmini Agbabi na pomoći u planiranju eksperimenata i pri diskusiji rezultata, kao i na svim savetima koji su mi pomogli tokom izrade disertacije.

Zahvaljujem se Prof. dr Ivani Ivančev-Tumbas na podršci i korisnim savetima tokom diskusije rezultata i njihovog objavljivanja. Hvala mojim dragim kolegama dr Jeleni Tričković i mr Branislavu Joviću, koji su me od samog početka, bez oklevanja, prihvatili kao deo svog tima i nesebično mi pružali svoju podršku i znanje.

Sa velikim zadovoljstvom želim da se zahvalim svim kolegama iz Laboratorije za hemijsku tehnologiju i zaštitu životne sredine koji su zajedno samnom učestvovali u radu iz kojeg je proizašla ova disertacija. Posebno se zahvaljujem kolegama Doc dr Srđanu Rončeviću, mr Dejanu Krčmaru, Snežani Maletić, Malcolm Watson-u, Svetlani Ugarčini Perović, Ljiljani Rajić, Mileni Dalmaciji i Jeleni Molnar. Takođe, neizmernu zahvalnost dugujem i osoblju laboratorije Vodovoda Zrenjanin, a posebno Živojinu Đurinu i Ivani Pušić na strpljenju i nesebičnoj pomoći.

Najveću zahvalnost dugujem svojoj porodici i prijateljima, a pre svega mojim roditeljima Momčilu i Dušanki, na nesebičnoj pomoći i podršci koju su mi pružali tokom celokupnog školovanja, a posebno u periodu izrade disertacije. Hvala vam što ste me uvek razumeli i podržavali i što ste mi bili dobar uzor da istrajem i dođem do cilja. Zahvaljujem se svojoj sestri Dragani, zetu Branislavu i sestrićima Lazaru i Urošu što su mi uvek bili izvor dobrog raspoloženja i umeli da me nasmeju i kad je bilo najteže. Ne postoji dovoljno reči kojima bih mogla da se zahvalim svom suprugu Bojanu na pomoći, podršci i ljubavi koju mi pruža. Hvala ti što si deo mog života, moja inspiracija i vodilja.

Novi Sad, 10.05.2010.

Aleksandra Tubić

LISTA SKRAĆENICA KORIŠTENIH U RADU

amu	Atomska jedinica mase
AMW	Prividna molekulska težina (eng. <i>apparent molecular weight</i>)
AOC	Asimilirajući organski ugljenik (eng. <i>assimilable organic carbon</i>)
AOP	Unapređeni procesi oksidacije (eng. <i>advanced oxidation processes</i>)
AOX	Asimilirajuća organohalogeno jedinjenja (eng. <i>assimilable organic halides</i>)
BAT	Najbolja dostupna tehnologija (eng. <i>best available technology</i>)
BDOC	Biorazgradljivi rastvoreni organski ugljenik (eng. <i>biodegradable dissolved organic carbon</i>)
BV	Protekla zapremina vode po zapremini adsorbensa u koloni
DBP	Dezinfekcioni nusproizvodi (eng. <i>disinfection by-products</i>)
DOC	Rastvoreni organski ugljenik (eng. <i>dissolved organic carbon</i>)
DOM	Rastvorena organska materija (eng. <i>dissolved organic matter</i>)
DOX	Rastvorena organohalogeno jedinjenja (eng. <i>dissolved organic halides</i>)
DPD	N,N-Dietil-p-fenilendiamin
EBCT	Vreme zadržavanja u koloni (eng. <i>empty bed contact time</i>)
EU	Evropska Unija
FAF	Frakcija fulvinske kiseline
FAS	Fero-amonijum-sulfat
FTIR	Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom (eng. <i>Fourier transform infrared spectroscopy</i>)
GAU	Granulovani aktivni ugalj
GC/ECD	Gasna hromatografija sa detektorom sa zahvatom elektrona
GC/MS	Gasna hromatografija sa masenom spektrometrijom
HAA	Halosirćetne kiseline (eng. <i>haloacetic acid</i>)
HAF	Frakcija huminske kiseline
HAN	Haloacetonitrili
HK	Haloketoni
HPI-A	Kisela hidrofilna frakcija
HPI-NA	Nekisela hidrofobna frakcija
HPK	Hemijska potrošnja kiseonika
HPSEC	Gel hromatografija visokih performansi (eng. <i>high-performance size exclusion chromatography</i>)
IARC	Međunarodna organizacija za istraživanje raka (eng. <i>International Agency for Research on Cancer</i>)
IR	Infracrvena spektroskopija (eng. <i>infrared spectroscopy</i>)
MDL	Detekcioni limit metode (eng. <i>method detection limit</i>)
MX	3-hloro-4-(dihlormetil)-5-hidroksi-2(5H)-furanon
NMR	Nuklearna magnetna rezonanca
NTU	Nefelometrijska jedinica mutnoće
PACl	Polialuminijum-hlorid
PB	Permanganatni broj
PFB	Potencijal formiranja bromoforma
PFBCAA	Potencijal formiranja bromhlorsirćetne kiseline
PFBDHM	Potencijal formiranja bromdihlormetana
PFDBAA	Potencijal formiranja dibromsirćetne kiseline
PFDBHM	Potencijal formiranja dibromhlormetana

PFDCAA	Potencijal formiranja dihlorsirćetne kiseline
PFH	Potencijal formiranja hloroforma
PFHAA	Potencijal formiranja halosirćetnih kiselina
PFMBAA	Potencijal formiranja monobromsirćetne kiseline
PFMCAA	Potencijal formiranja monohlorsirćetne kiseline
PFTCAA	Potencijal formiranja trihlorsirćetne kiseline
PFTHM	Potencijal formiranja trihalometana
POM	Prirodne organske materije
ROS	Reaktivne kiseonične vrste (eng. <i>reactive oxygen species</i>)
SPE	Ekstrakcija na čvrstoj fazi (eng. <i>solid-phase extraction</i>)
RSD	Relativna standardna devijacija
SUVA	Specifična UV apsorbancija
THM	Trihalometani
TOC	Ukupni organski ugljenik (eng. <i>total organic carbon</i>)
TOX	Ukupna organohalogeno jedinjenja (eng. <i>total organic halides</i>)
USEPA	Američka agencija za zaštitu životne sredine (eng. <i>United States Environmental Protection Agency</i>)
UV₂₅₄	UV apsorbancija na 254 nm
UV-VIS	UV-VIS spektroskopija (eng. <i>ultraviolet-visible spectroscopy</i>)
WHO	Svetska zdravstvena organizacija (eng. <i>World Health Organization</i>)

SADRŽAJ

1.	UVOD	4
2.	PRIRODNE ORGANSKE MATERIJE I ARSEN U VODI	7
2.1.	PRIRODNE ORGANSKE MATERIJE U VODI	7
2.1.1.	Osobine i sastav POM	7
2.1.1.1.	Struktura POM	9
2.1.2.	Određivanje sadržaja i karakterizacija POM	10
2.1.3.	Uticaj POM na kvalitet vode za piće	12
2.2.	ARSEN U VODI	13
2.2.1.	Poreklo i karakteristike arsena	13
2.2.2.	Uticaj arsena na kvalitet vode za piće	14
2.3.	INTERAKCIJE IZMEĐU POM I ARSENA U VODI	15
3.	ODABRANI FIZIČKO-HEMIJSKI PROCESI U TRETMANU VODE ZA PIĆE I NJIHOV UTICAJ NA SADRŽAJ POM I ARSENA U VODI	17
3.1	PRIMENA KOAGULACIJE I FLOKULACIJE U TRETMANU VODE ZA PIĆE	18
3.1.1.	Uklanjanje prirodnih organskih materija koagulacijom i flokulacijom	18
3.1.2.	Uklanjanje arsena iz vode koagulacijom i flokulacijom	22
3.2.	PRIMENA GRANULOVANOG AKTIVNOG UGLJA U TRETMANU VODE ZA PIĆE	23
3.3.	PRIMENA OKSIDACIONIH SREDSTAVA U TRETMANU VODE ZA PIĆE	26
3.3.1.	Primena ozona u tretmanu vode za piće	27
3.3.1.1.	<i>Efekat ozona na koagulaciono-flokulacione procese (predozonizacija)</i>	31
3.3.1.2.	<i>Primena sistema ozon/granulovani aktivni uglj</i>	32
3.3.2.	Primena ozon/vodonik-peroksida u tretmanu vode za piće	34
3.3.3.	Primena hlora u tretmanu vode za piće	37
4.	OKSIDACIONI NUSPROIZVODI	40
4.1.	OKSIDACIONI NUSPROIZVODI REAKCIJE OZONA I OZON/VODONIK-PEROKSIDA SA POM	40
4.2.	OKSIDACIONI NUSPROIZVODI REAKCIJE HLORA I POM	43
4.3.	ZDRAVSTVENI EFEKTI OKSIDACIONIH NUSPROIZVODA	45
4.4.	KINETIKA FORMIRANJA I PREDVIĐANJE SADRŽAJA OKSIDACIONIH NUSPROIZVODA HLORA	48
5.	EKSPERIMENTALNI DEO	54
5.1.	PLAN EKSPERIMENTA	54

5.1.1.	Optimizacija procesa koagulacije i flokulacije u laboratorijskim uslovima	55
5.1.2.	Fizičko-hemijski tretmani vode za piće na poluindustrijskom postrojenju	56
5.1.2.1.	<i>Opis poluindustrijskog postrojenja za tretman vode za piće</i>	56
5.1.2.2.	<i>Plan istraživanja na poluindustrijskom postrojenju</i>	59
5.1.3.	Određivanje efekata kombinovanih fizičko-hemijskih procesa na formiranje dezinfekcionih nusprodukata u simuliranim uslovima dezinfekcije	64
5.1.3.1.	<i>Određivanje potrebe za hlorom</i>	64
5.1.3.2.	<i>Potrošnja aktivnog hlora i formiranje trihalometana i halosirćetnih kiselina u procesu dezinfekcije</i>	65
5.1.4.	Predviđanje sadržaja trihalometana i halosirćetnih kiselina u vodi primenom empirijskih modela	66
5.2.	TEHNIKA RADA	68
5.2.1.	Određivanje sadržaja POM	68
5.2.2.	Karakterizacija POM frakcionisanjem	68
5.2.3.	Određivanje sadržaja i karakterizacija arsena frakcionisanjem	69
5.2.4.	Određivanje potencijala formiranja trihalometana	70
5.2.5.	Određivanje potencijala formiranja halosirćetnih kiselina	71
5.2.6.	Određivanje sadržaja aldehida	71
5.2.7.	Kontrola kvaliteta i tačnost merenja	71
5.2.8.	Određivanje koncentracije ozona i aktivnog hlora u rastvoru hipohlorita	72
5.2.9.	Određivanje ostalih hemijskih parametara	73
6.	REZULTATI I DISKUSIJA	74
6.1.	KARAKTERISTIKE SIROVE VODE	74
6.2.	UTICAJ PROCESA KOAGULACIJE I FLOKULACIJE NA SADRŽAJ POM I ARSENA U VODI	78
6.2.1.	Ispitivanje uticaja procesa koagulacije i flokulacije na sadržaj POM i arsena u laboratorijskim uslovima	78
6.2.1.1.	<i>Ispitivanje uticaja procesa koagulacije i flokulacije na sadržaj prekursora THM u vodi u laboratorijskim uslovima</i>	86
6.2.1.2.	<i>Ispitivanje uticaja procesa koagulacije i flokulacije na sadržaj prekursora HAA u vodi u laboratorijskim uslovima</i>	89
6.2.2.	Ispitivanje uticaja procesa koagulacije i flokulacije na sadržaj POM i arsena u vodi na poluindustrijskom postrojenju	92
6.2.2.1.	<i>Ispitivanje uticaja procesa koagulacije i flokulacije na sadržaj prekursora THM u vodi na poluindustrijskom postrojenju</i>	93
6.2.2.2.	<i>Ispitivanje uticaja procesa koagulacije i flokulacije na sadržaj prekursora HAA u vodi na poluindustrijskom postrojenju</i>	94
6.2.2.3.	<i>Ispitivanje uticaja procesa koagulacije i flokulacije na sadržaj aldehida u vodi na poluindustrijskom postrojenju</i>	96
6.3.	ISPITIVANJE UTICAJA PRIMENE OZONA U PREDTRETMANU NA EFIKASNOST UKLANJAJA POM I ARSENA PROCESIMA KOAGULACIJE I FLOKULACIJE NA POLUINDUSTRIJSKOM POSTROJENJU	98
6.3.1.	Uticaj primene ozona u predtretmanu na efikasnost uklanjanja POM i arsena procesom koagulacije sa FeCl₃ i FeCl₃/PACl	98

6.3.2.	Uticaj primene ozona u predtretmanu i koagulacije sa FeCl₃ i FeCl₃/PACl na sadržaj prekursora sporednih proizvoda oksidacije POM	106
6.3.2.1.	<i>Uticaj predozonizacije i koagulacije na potencijal formiranja trihalometana</i>	106
6.3.2.2.	<i>Uticaj predozonizacije i koagulacije na potencijal formiranja halosirćetnih kiselina</i>	114
6.3.2.3.	<i>Uticaj predozonizacije i koagulacije na sadržaj aldehida u vodi</i>	122
6.4.	ISPITIVANJE UTICAJA PRIMENE OZON/VODONIK-PEROKSIDA U PREDTRETMANU NA EFIKASNOST UKLANJAJA POM I ARSENA PROCESIMA KOAGULACIJE I FLOKULACIJE NA POLUINDUSTRIJSKOM POSTROJENJU	128
6.4.1.	Uticaj primene ozon/vodonik-peroksida u predtretmanu na efikasnost uklanjanja POM i arsena procesom koagulacije sa FeCl₃ i FeCl₃/PACl	128
6.4.2.	Uticaj primene ozon/vodonik-peroksida u predtretmanu i koagulacije sa FeCl₃ i FeCl₃/PACl na sadržaj prekursora sporednih proizvoda oksidacije POM	136
6.4.2.1.	<i>Uticaj ozon/vodonik-peroksida i koagulacije na potencijal formiranja trihalometana</i>	137
6.4.2.2.	<i>Uticaj ozon/vodonik-peroksida i koagulacije na potencijal formiranja halosirćetnih kiselina</i>	144
6.4.2.3.	<i>Uticaj ozon/vodonik-peroksida i koagulacije na sadržaj aldehida u vodi</i>	153
6.5.	EFEKTI PRIMENE SISTEMA OZON/GRANULOVANI AKTIVNI UGALJ NA SADRŽAJ POM U VODI	160
6.6.	EFEKTI ODABRANIH FIZIČKO-HEMIJSKIH PROCESA NA FORMIRANJE OKSIDACIONIH NUSPROIZVODA HLORA U SIMULIRANIM USLOVIMA DEZINFEKCIJE	171
6.6.1.	Potrošnja aktivnog hlora u procesu dezinfekcije vode u zavisnosti od stepena obrade vode	172
6.6.2.	Formiranje trihalometana i halosirćetnih kiselina u procesu dezinfekcije vode u zavisnosti od stepena obrade vode	174
6.7.	PREDVIĐANJE SADRŽAJA TRIHALOMETANA I HALOSIRĆETNIH KISELINA PRIMENOM EMPIRIJSKIH MODELA	180
6.7.1.	Predviđanje sadržaja trihalometana u vodi primenom empirijskih modela	180
6.7.2.	Predviđanje sadržaja halosirćetnih kiselina u vodi primenom empirijskih modela	186
7.	ZAKLJUČAK	191
8.	LITERATURA	195
	Prilog I	i
	Prilog II	iv

1. UVOD

Obezbeđivanje kvalitetne vode za piće danas predstavlja, jedan od najvećih problema u svetu, koji privlači pažnju stručnjaka usled sve veće potrebe za kvalitetnom vodom za piće, kao i zbog sve zagađenijih resursa.

Cilj procesa pripreme vode za piće predstavlja dobijanje hemijski i biološki ispravne vode, odnosno vode čiji je kvalitet u određenim granicama definisanim propisima. Iako je najčešći i najrašireniji zdravstveni rizik povezan sa vodom za piće kontaminacija patogenim mikroorganizmima, ne smeju se zanemariti ni efekti prisustva polutanata koji mogu u dugom vremenskom periodu da dovedu do štetnog efekta na zdravlje ljudi.

Jednu od najvećih poteškoća u procesu pripreme kvalitetne vode za piće predstavlja povećana količina prirodnih organskih materija (POM) u vodnim resursima. POM obuhvataju kompleksni organski matriks raznovrsnog sastava i porekla. Njihovo prisustvo u vodi za piće može dovesti do loših organoleptičkih svojstava, taloženja u distribucionoj mreži, povećanja potrebe za koagulantima i mogućnosti stupanja u neželjene reakcije sa oksidansima koji se koriste u procesu obrade vode. Optimalna strategija za sprečavanje dospeća neželjenih organskih jedinjenja, nastalih oksidacijom POM, u distribucione sisteme vode za piće je uklanjanje organskih materija što ranije u procesu pripreme.

Pored prirodnih organskih materija u vodnim resursima, kao posledica procesa u okolini, može se naći i niz neorganskih polutanata, među kojima je arsen jedan od najrasprostranjenijih. Arsen prirodnim putem može dospeti u podzemnu vodu spiranjem sa stena, biološkom aktivnošću, vulkanskom aktivnošću i dr. Unošenjem preko vode za piće arsen može izazvati niz štetnih efekata na zdravlje ljudi, kao što su promene na koži, efekti na kardiovaskularni i respiratorni sistem, neurološki efekti, pojava kancera kože i drugih organa. Zbog toga je neophodno njegovo uklanjanje u toku tretmana vode za piće.

Odabir pogodne tehnologije za uklanjanje POM i arsena iz vode zavisi od kvaliteta sirove vode, količine i karakteristika POM i arsena koje zavise od porekla i trajanja njihovog nastanka.

Za efikasno uklanjanje POM iz vode, veoma često se primenjuju procesi kao što su koagulacija i flokulacija, filtriranje i adsorpcija na granulovanom aktivnom uglju (GAU).

Koagulacije je pogodna za redukciju frakcije POM koja sadrži hidrofobna jedinjenja viših molekulskih masa, koja je u najvećoj meri odgovorna za formiranje neželjenih oksidacionih nusproizvoda hlora u tretmanu vode za piće. Takođe, koagulacija predstavlja jednu od najbolje dostupnih tehnologija za uklanjanje arsena (*USEPA, 2000a*) i veoma često se primenjuje u tretmanu vode za piće. Ovim procesom se, međutim, u najvećoj meri uklanja petovalentni arsen, dok je njegova efikasnost za uklanjanje trovalentnog arsena, koji je često prisutan u podzemnim vodama, manja. Ukoliko vodni resurs sadrži POM i arsen, kako bi se postigla maksimalna efikasnost procesa koagulacije za njihovo smanjenje, neophodno je izvršiti optimizaciju tretmana uzimajući u obzir njihov sadržaj i karakteristike, kao i međusobne interakcije.

Adsorpcija na granulovanom aktivnom uglju je proces koji u tretmanu vode za piće omogućava uklanjanje POM, ali i zagađenja poput industrijskih polutanata, lekova, metabolita algi i drugih jedinjenja. Najčešće se primenjuje na kraju tretmana, za završno „poliranje“ vode.

Dezinfekcija, kao završni korak obrade, predstavlja jedan od ključnih procesa u pripremi vode za piće, kojim se obezbeđuje odgovarajući mikrobiološki kvalitet vode. Hlor i njegova jedinjenja se trenutno najčešće primenjuju za dezinfekciju, zbog toga što su relativno jednostavna za primenu i izuzetno efikasna u uništavanju velikog broja mikroorganizama. Međutim, u procesu dezinfekcije vode hlorom može nastati značajna količina dezinfekcionih/oksidacionih nusproizvoda (trihalometani (THM), halosirćetne kiseline (HAA) i dr.), kao posledica njegove reakcije sa POM prisutnim u sirovoj vodi. Zdravstveni efekti pojedinih oksidacionih nusproizvoda su procenjeni na osnovu epidemioloških i/ili toksikoloških studija sprovedenih na laboratorijskim životinjama. Mnogi od ovih oksidacionih nusproizvoda su mutageni, kancerogeni ili potencijalno kancerogeni.

U tretmanu vode za piće, za povećanje efikasnosti procesa koagulacije i flokulacije, mogu se primeniti različiti oksidacioni predtretmani, kao što su ozon, ozon/vodonik-peroksid i dr.

Ozon se primenjuje u tretmanu vode za piće u cilju dezinfekcije, ali i kao oksidaciono sredstvo koje može pospešiti efikasnost procesa koagulacije, flokulacije i adsorpcije u smanjenju sadržaja POM u vodi. Kao jako i veoma reaktivno oksidaciono sredstvo, ozon uglavnom reaguje sa dvostrukim vezama i aktiviranim aromatičnim sistemima prisutnim u molekulima POM. Potpuna dekompozicija POM velike molekulske mase primenom ozona, generalno nije uočena. Primenom ozona u tretmanu vode moguće je uticati na smanjenje formiranja trihalometana i halosirćetnih kiselina nakon hlorisanja. Sam proces ozonizacije vodi formiranju oksidovanih jedinjenja visoke biodegradabilnosti (aldehidi i karboksine kiseline), koja uglavnom u manjoj meri ispoljavaju toksične efekte u odnosu na halogene derivate koji nastaju hlorisanjem.

Kombinacija ozona i vodonik-peroksida (O_3/H_2O_2 , *peroxone* proces) predstavlja oksidaciono sredstvo koje se u tretmanu vode za piće najčešće primenjuje za oksidaciju jedinjenja koja su otporna na oksidaciju ozonom. Takođe, primenom O_3/H_2O_2 procesa u predtretmanu moguće je pospešiti efikasnost procesa koagulacije, flokulacije i filtracije u smanjenju sadržaja POM u vodi. Slobodni radikali ($\cdot OH$) kao oksidacioni agensi u O_3/H_2O_2 procesu, pokazuju veću reaktivnost od molekuskog ozona. Međutim, optimalna doza i odnos vodonik-peroksida i ozona, koji bi omogućili formiranje odgovarajuće koncentracije hidroksil radikala, mora se odrediti za svaku pojedinačnu primenu.

Pored pozitivnog uticaja navedenih oksidacionih sredstava (ozon i O_3/H_2O_2) na efikasnost procesa koagulacije u smanjenju sadržaja POM iz vode, oni mogu omogućiti i efikasnije uklanjanje arsena ovim procesom. Oksidacijom se trovalentni arsen transformiše u petovalentni oblik, koji se bolje može ukloniti koagulacijom i flokulacijom.

Cilj ove doktorske disertacije je bio da se ispita uticaj procesa oksidacije sa različitim oksidacionim sredstvima (ozon, ozon/vodonik peroksid i hipohlorit) na promenu sadržaja POM i oksidacionih nusproizvoda u vodi nakon procesa koagulacije, flokulacije, filtracije i adsorpcije, vodeći računa i o njihovom uticaju na druge konstituentne prisutne u ispitivanoj podzemnoj vodi, kao što je arsen.

Ispitane su mogućnosti primene ozona i ozon/vodonik-peroksida u tretmanu vode za piće, kao i njihov uticaj na sadržaj i karakteristike POM. Na ovaj način bilo je moguće utvrditi njihove sličnosti i razlike u reakcijama sa POM specifičnim za ispitivanu podzemnu vodu.

U laboratorijskim uslovima i na poluindustrijskom (pilot) postrojenju ispitivan je uticaj procesa koagulacije i flokulacije na sadržaj POM i arsena. Takođe, na pilot postrojenju izvršeno je ispitivanje uticaja ozona i O_3/H_2O_2 na promenu sadržaja i karakteristika POM, kao i mogućnost njihove primene u predtretmanu u kombinaciji sa naknadnom koagulacijom

i flokulacijom. Primena različitih doza oksidacionih sredstava (ozon, O_3/H_2O_2), u kombinaciji sa različitim dozama koagulanata ($FeCl_3$ i $FeCl_3$ /polialuminijum-hlorid), omogućila je odabir tehnološke linije koja je dala najbolji stepen uklanjanja POM iz vode.

Takođe, praćenje promena potencijala formiranja trihalometana i halosirćetnih kiselina, kao i sadržaja aldehida u vodi nakon pojedinačnih i kombinovanih procesa, poslužilo je za poređenje efekata ispitivanih oksidacionih sredstava na strukturu POM i oksidacione nusproizvode. S obzirom da su THM i HAA najviše ispitivani nusproizvodi oksidacije hlorom, određivanje potencijala formiranja ovih jedinjenja nakon pojedinačnih procesa u tretmanima, korišćeno je kao indikator efikasnosti ovih procesa.

Pored oksidacionih procesa i koagulacije i flokulacije, na pilot postrojenju, ispitani su i efekti ozonizacije i adsorpcije na sadržaj POM i oksidacionih nusproizvoda primenom adsorpcijom na granulovanom aktivnom uglju, nakon procesa koagulacije i flokulacije. Obrada vode na različitim GAU filterima imala je za cilj ispitivanje njihovih mogućnosti u uklanjanju POM zaostalih u vodi nakon koagulacije, flokulacije, filtracije i ozonizacije, kao i utvrđivanje adsorpcionih afiniteta GAU ka prekursorima oksidacionih nusproizvoda.

Nakon odabranih tretmana na pilot postrojenju, određivanjem sadržaja THM i HAA u simuliranim uslovima dezinfekcije dobijen je indirektan odgovor o kvalitetu i stabilnosti vode nakon ispitivanih tretmana, kao i o promenama koncentracije oksidacionih nusproizvoda hlora u distribucionoj mreži, što je od velikog značaja ako se ima u vidu njihov štetan uticaj na zdravlje ljudi.

Kako bi se olakšalo praćenje rada na postrojenju za tretman vode za piće, zbog složene procedure i skupe instrumentacije, koja je potrebna za određivanje THM i HAA, primenom statističke obrade podataka dobijenih hlorisanjem vode u laboratorijskim uslovima, izvršeno je razvijanje empirijskih zavisnosti za predviđanje koncentracije ovih jedinjenja u funkciji vrednosti opštih parametara kvaliteta vode i uslova hlorisanja.

2. PRIRODNE ORGANSKE MATERIJE I ARSEN U VODI

2.1. PRIRODNE ORGANSKE MATERIJE U VODI

Prirodne organske materije (POM) su veoma rasprostranjene u prirodnom okruženju i mogu se naći u vodi, zemljištu i sedimentu. Organske materije prirodnog porekla se u vodama nalaze u rastvorenom obliku, obliku koloida ili nerastvorenih čestičnih materija. Čestična organska materija podrazumeva bakterije, plankton i minerale obložene organskim materijama. Rastvorena organska materija (eng. *dissolved organic matter*, DOM) i POM u obliku koloida čine dominantnu frakciju organske materije u prirodnim vodama i prevashodno su prisutne u obliku neživih molekula i makromolekula kao što su huminske materije, lignini, tanini, ugljeni hidrati, aminokiseline, proteini, masne kiseline (*Leenheer i Croué, 2003*). Najveći procentualni udeo u prirodnim organskim materijama imaju huminske materije, 80-95% dok 5-20% čine ugljeni hidrati, proteini, masne kiseline, fenoli, steroli, ugljovodonici, urea, porfirini i ostala organska jedinjenja (*Gjessing, 1998*). Proces njihovog nastanka je dugotrajan i odvija se zahvaljujući mikrobiološkoj aktivnosti i abiogenim procesima.

Organske materije u vodi imaju važnu ulogu u biogeohemijskim ciklusima budući da se ponašaju kao donori ili akceptori protona. Kao puferi, utiču na transport i degradaciju različitih polutanata. Takođe, učestvuju u reakcijama taloženja i rastvaranja metala i minerala. Rastvorena i suspendovana organska materija utiče i na dostupnost nutrijenata i služi kao supstrat za razvoj mikroorganizama (*Murray i Parsons, 2004*). Više autora je uočilo značaj POM u mobilizaciji hidrofobnih organskih jedinjenja, metala i radionuklida (*Schmitt i sar., 2003; Pallier i sar., 2010*). Većina kontaminanata su samo prividno nepokretni u vodenim sistemima, jer interakcija sa organskom materijom rezultuje migracijom hidrofobnih supstanci u vodi izvan granica koje se očekuju na osnovu odnosa određenog između strukture supstance i pokretljivosti u vodenoj sredini. Takođe, ove komponente su reaktivne supstance koje su potencijalni prekursori za formiranje oksidacionih nusproizvoda prilikom tretmana vode za piće.

2.1. 1. Osobine i sastav POM

Mnoga pitanja u vezi sa POM, kao što su njihovo poreklo i struktura, i pored dugogodišnjeg proučavanja nisu u dovoljnoj meri i na zadovoljavajuć način razjašnjena.

Hipotetička razmatranja nastanka POM ukazuju na dugotrajnost i složenost njihovog formiranja od organske materije, koja je u velikoj meri otporna na razlaganje. Transformacija prekursora u huminske supstance, humifikacija, odvija se usled aktivnosti mikroorganizama u zemljištu. Polazna jedinjenja u tom procesu su glavni konstituenti biljaka - lignin, celuloza i hemiceluloza (*Tan, 2003*), ali u znatnom iznosu se u sintezu uključuju i ugljeni hidrati, proteini, fenoli, masti. Struktura i sastav nastalih produkata u velikoj meri zavise od lokaliteta formiranja budući da je mikrobijalna flora pod znatnim uticajem uslova staništa.

Uobičajena podela POM načinjena je na osnovu njihove rastvorljivosti u kiseloj ili baznoj sredini i svrstava ih u tri grupe (*Vik i Eikebrokk, 1989; Rice i MacCarthy, 1989*):

1. huminske kiseline: deo huminskih materija nerastvoran u vodi u kiseljoj sredini ($\text{pH} < 2$), ali se rastvara pri većim vrednostima pH , posebno u alkalnoj sredini. Boja im je tamno-smeđa ili tamno-narandžasta, obično se nalaze u obliku koloida, asocijane sa glinom ili oksidima gvožđa i aluminijuma. Huminske kiseline imaju molekulska masa između 2000 i 5000 ili još veću, zbog čega se smatra da su prisutne uglavnom u obliku koloida (*Vik i Eikebrokk, 1989*). Manji broj kiselih karboksilnih grupa i 2 do 10 puta veći molekuli u odnosu na fulvinske kiseline uslovljavaju njihovu slabiju rastvorljivost od fulvinskih kiselina. Sadrže duge lance masnih kiselina (C_{12} - C_{18}) usled čega su hidrofobne, kao i veći broj fenolnih grupa nego fulvinske kiseline;
2. fulvinske kiseline: deo huminskih materija koje se rastvaraju u vodi pri svakoj pH . Fulvinske kiseline prosečno imaju molekulska masa manju od 2000, dužine su oko 60 nm i prečnika oko 2 nm. Veća frakcija fulvinskih kiselina se nalazi u rastvorenom obliku, a manji deo u obliku koloida (*Vik i Eikebrokk, 1989*). Žute su ili žuto-smeđe boje po čemu su i dobile ime (lat. fulvus=žut);
3. humini: deo huminskih materija koji je potpuno nerastvorljiv u kiselinama i bazama. To je masa crne boje po mnogo čemu slična bitumenu. *Rice i MacCarthy (1989)* su nakon izolovanja iz rečnog sedimenta ustanovili da se humin sastoji od bitumena (26%), huminskih kiselina (11%), lipida (oko 2%), dok ostatak čini nerastvorni deo. Glavne komponente bitumena bile su n-alkani sa dugim alkil ostatkom (C_{14} - C_{33}) među kojima je dominantan C_{27} , dok su kao sporedne komponente nađene zasićene i nezasićene monokarbonske kiseline sa razgranatim nizom od 16-18 C-atoma.

Huminske, fulvinske kiseline i humin deo su izuzetno heterogenog supramolekulskog sistema i podela na date grupe nije oštra. Pored toga, podela prema rastvorljivosti i precipitaciji u kiseljoj sredini nije precizna, jer i za huminske i fulvinske kiseline postoje opsezi rastvorljivosti uslovljeni varijabilnošću i raspodelom funkcionalnih grupa.

Primenom različitih izolaciono-frakcionih metoda dobija se nekoliko klasa POM (*Wong i sar., 2002; Marhaba i sar., 2003; Egeberg i Alberts, 2003*). Opsežan metod frakcionisanja POM frakciono-izolacionim pristupom opisan je u radu *Marhaba i sar. (2003)*. Prema ovoj proceduri POM se mogu podeliti u šest klasa: hidrofobne kiseline, hidrofilne kiseline, hidrofobne neutralne komponente, hidrofilne neutralne komponente, hidrofobne baze i hidrofilne baze.

Raznovrsnost i kompleksnost POM posledica je širokog spektra njihove starosti, porekla i uslova nastanka i velika je prepreka u karakterizaciji njihovih fizičkih i hemijskih osobina. Većina podataka kojima se raspolaže se odnosi na prosečne karakteristike i strukturu velike grupe komponenti raznovrsnih struktura i molekulske masa. Podaci o elementarnom sastavu, veličini i masi molekula, zastupljenosti funkcionalnih grupa, hidrofilnosti i hidrofobnosti su dobijeni primenom različitih analitičkih metoda: fizičko-hemijskih (elementarna analiza, derivatizacija, termalno razlaganje, oksidativno i reduktivno razlaganje), spektroskopskih (UV-VIS, IR, FTIR, NMR, fluorescencija, Raman) i hromatografskih (*Abbt-Braun i sar., 2004*).

Generalno govoreći prirodne organske materije su jedinjenja žute do braon boje u čiji sastav ulaze ugljenik, kiseonik, vodonik, azot i sumpor. Slabo su kisela, hidrofilna, aromatična, tipa polielektrolita, veoma reaktivna, ali slabo biološki razgradljiva. U pH uslovima većine prirodnih voda (pH u opsegu 6-8) POM poseduju negativno naelektrisanje. Preciznije definisanje osobina i strukture određenog uzorka zavisi od karakteristika mesta porekla uzorka i specifičnih uslova ekstrakcije (*Piccolo, 2002*).

Karakterizacija POM prisutnih u vodi je pokazala da se sastoji od hidrofilnih i hidrofobnih jedinjenja (*Edzwald, 1993; Liang i Singer, 2003*). Hidrofobna frakcija se generalno posmatrano sastoji od organskih jedinjenja viših molekularnih masa sa aromatičnim prstenovima, fenolnim hidroksilnim grupama i konjugovanim dvostrukim vezama, dok u sastav hidrofilne frakcije ulaze jedinjenja niže molekularne mase sa alifatičnim ketonima i alkoholima. Konstatovano je da se u okviru različitih molekula ovih materija, kao glavne klase jedinjenja, nalaze aromatična jedinjenja koja čine 20-60% prisutnog ugljenika (*Thorn i sar., 1989*). Najčešće su to:

- derivati benzena: alkilbenzeni, metoksibenzeni,
- derivati fenola: alkilfenoli, metoksifenoli,
- derivati benzojeve kiseline,
- derivati hinona, furana, kao i derivati policikličnih aromatičnih jedinjenja.

Obe frakcije POM, hidrofilna i hidrofobna, mogu sadržati kisele, bazne i neutralne komponente (*Edzwald, 1993*). U tabeli 1 prikazana je podela POM sa karakterističnim funkcionalnim grupama i jedinjenjima za svaku frakciju.

Tabela 1. Prirodne organske materije - frakcije i hemijske grupe (*Edzwald, 1993*).

Hidrofilne komponente	Kiseline		Hidroksi kiseline, šećeri, alkil mono- i dikarbonske kiseline malih molekularnih masa, sulfonske kiseline
	Baze		Aminokiseline, purini, pirimidini, alkil amini malih molekularnih masa
	Neutralna jedinjenja		Polisaharidi, alkil alkoholi malih molekularnih masa, aldehidi i ketoni
Hidrofobne komponente	Kiseline	Jake	Huminske i fulvo kiseline, mono- i dikarbonske kiseline velike molekularne mase, aromatične kiseline
		Slabe	Fenoli, mono- i dikarbonske kiseline srednje molekularne mase, tanini
	Baze		Proteini, aromatični amini i alkil amini velike molekularne mase
	Neutralna jedinjenja		Ugljovodoni, aldehidi, metilketoni velike molekularne mase, alkil alkoholi, etri, furani, pirol

U prirodnim organskim materijama prevladavaju funkcionalne grupe koje sadrže kiseonik: karboksilne, fenolne hidroksilne, alkoholne hidroksilne, karbonilne, a moguće je prisustvo i hinonskih i metoksi grupa, zatim estarskih, etarskih i keto grupa. Dominantne funkcionalne grupe koje doprinose električnom naboju i reaktivnosti huminskih supstanci su fenolne i karboksilne grupe (*Stevenson, 1994*). Posledica prisustva različitih grupa u sastavu POM, je mogućnost da neki delovi molekula ovih materija budu hidrofilni, dok su drugi lipofilni delovi sposobni za vezivanje materija koje su inače nerastvorne u vodi.

2.1.1.1. Struktura POM

Definisanje precizne i univerzalne hemijske strukture POM nije moguće zbog složenosti ovih molekula, kao i zbog njihove raznovrsnosti, u zavisnosti od uticaja faktora okoline u kojoj su formirani. Ispitivanja i modelovanja ponudila su više strukturnih modela huminskih materija, a istraživanja u tom pravcu se nastavljaju. Smatra se da su huminske kiseline aromatični makromolekuli sa amino kiselinama, šećerima, peptidima i alifatičnim komponentama uključenim u povezivanje aromatičnih grupa.

Razlike između huminskih i fulvinskih kiselina, mogu se objasniti razlikama u molekularnoj masi i broju funkcionalnih grupa (karboksilnih, fenolnih). Fulvinske kiseline imaju nižu molekularnu masu, veći udio kiseonika, a manji ugljenika u odnosu na huminske materije. Sadrže i više kiselih grupa, posebno karboksilnih. Ukupni aciditet fulvinskih kiselina (900-1400 meq/100 g) znatno je viši u odnosu na huminske (400-870 meq/100 g). Sadržaj kiseonika fulvinskih kiselina iznosi 39,7-49,8%, dok je kod huminskih kiselina manji i kreće se u opsegu od 32,8-38,3%. Još jedna značajna razlika je u tome što se u fulvinskim kiselinama kiseonik nalazi uglavnom u okviru funkcionalnih grupa (COOH, OH, C=O), dok se kod huminskih kiselina veliki deo kiseonika, verovatno pojavljuje kao strukturna komponenta nukleusa molekula (*Steelink, 1985*).

Istraživanjem interakcija huminskih kiselina i nejonskih organskih jedinjenja (posebno nepolarnih), opaženo je da su huminske kiseline površinski aktivne materije i da mogu da solubilizuju širok spektar hidrofobnih jedinjenja (*Wershaw, 1993*).

Uzimajući u obzir da je u razblaženim rastvorima huminskih kiselina primećena micelarna organizacija, koju ne karakteriše kritična micelarna koncentracija, odnosno spontana agregacija monomera i formiranje micela (*Engelbretson i von Wandruszka, 1994; Engelbretson i sar., 1996*), predložen je pseudomicelarni model, čiji naziv ukazuje na sličnosti i razlike između huminskih kiselina i micela surfaktanata. Model pseudomicela karakterišu intra- i intermolekulski agregati amfifilnih molekula huminskih kiselina uslovljeni dužinom i fleksibilnošću polimera huminskih kiselina, koji mogu da se savijaju i namotavaju tako da su hidrofilne (npr. karboksilne i hidroksilne) grupe usmerena ka spoljašnjosti, a hidrofobni (npr. ugljovodonični) delovi izolovani u sredini.

Koristeći semiempirijske kalkulacije i poznate karakteristike huminskih kiselina *Schulten (1999)* je predložio model otvorene strukture POM sa brojnim šupljinama. Ovaj model pretpostavlja da su pojedinačni polimeri huminskih kiselina konfiguracije sa esencijalnim osobinama pseudomicelarnih struktura.

Rezultati istraživanja huminskih materija dobijeni tehnikom gel hromatografije visokih performansi (eng. *high-performance size exclusion chromatography, HPSEC*) pokazuju da humus u zemljištu nije makropolimerne strukture, kako je ranije smatrano, već pre supramolekularne prirode koja podrazumeva međusobne supramolekulske asocijacije relativno malih heterogenih biomolekula (*Piccolo i Conte, 2000*). Konformacije huminskih materija u rastvorima su verovatno stabilizovane uglavnom slabim disperzivnim silama kao što su van der Waals-ove, π - π i CH- π veze.

Povećanje stabilnosti konformacije huminskih materija može se postići promocijom intermolekulskih kovalentnih veza, između heterogenih molekula huminskih materija, pomoću enzimski-katalizovane oksidativne reakcije.

Poznavanje osobina u vodi prisutnih POM od izuzetnog je značaja za sprovođenje efikasnog tretmana i njihovo uklanjanje iz vode. Zbog toga je pre ispitivanja mogućih tretmana, za specifičnu vodu neophodno izvršiti određivanje sadržaja i karakterizaciju molekula POM prisutnih u njoj.

2.1.2. Određivanje sadržaja i karakterizacija POM

Prirodne organske materije, kao izuzetno složeni konglomerati većeg broja molekula, razlikuju se od drugih organskih materija koje se mogu naći u zemljištu ili vodi, po tome što nemaju tačno definisanu strukturu, te stoga ne poseduju specifične fizičke i hemijske karakteristike (*Steinberg, 2003*). Heterogenost i kompleksnost sastava huminskih materija, kao i nedostaci u definisanosti strukture, onemogućuju direktno određivanje koncentracija

huminskih materija u vodi. Zbog toga se u tu svrhu upotrebljavaju indirektni parametri: ukupni organski ugljenik (eng. *total organic carbon*, TOC), rastvoreni organski ugljenik (eng. *dissolved organic carbon*, DOC), UV apsorpcija na 254 nm (UV₂₅₄), boja, utrošak KMnO₄ za oksidaciju u kiseloj sredini i dr. Ovi parametri ne daju preciznu informaciju o kompoziciji organskog matriksa, imaju ograničenja jer predstavljaju surogat merenja i često su nespecifični, ali pružaju osnovu za predviđanje hemijske reaktivnosti i ponašanja POM u vodi (Volk i sar., 2000; Pei i sar., 2007). Uobičajene koncentracije DOC u prirodnim vodama kreću se u opsegu od 1-60 mg/l (Xenopoulos i sar., 2003).

Generalno postoje dva pristupa koja se primenjuju za karakterizaciju POM. Jedan pristup se zasniva na određivanju hemijskih karakteristika komponenti POM, dok drugi obuhvata primenu tehnika frakcionisanja ili indirektna merenja na osnovu spektralnih ili fizičkih osobina POM.

Celokupna karakterizacija prirodne organske materije je veoma složen i dugotrajan proces, koji zahteva znatna finansijska sredstva. Kao što je već navedeno, podaci o elementarnom sastavu, veličini i masi molekula, zastupljenosti funkcionalnih grupa, hidrofilitnosti i hidrofobnosti mogu se dobiti primenom različitih analitičkih metoda: fizičko-hemijskih, spektroskopskih i hromatografskih (Abbt-Braun i sar., 2004). Međutim, mnoge metode su predložene za jednostavnije ispitivanje karakteristika rastvorene organske materije. Jedna od njih je i hemijsko frakcionisanje primenom različitih vrsta smola, koja se često primenjuje za razdvajanje i izolovanje specifičnih komponenti (npr. huminske materije) iz rastvorene organske materije (Leenheer i Croué, 2003).

Frakcionisanje predstavlja metod razdvajanja, pri čemu određena količina supstance biva podeljena na nekoliko faza (tzv. frakcija).

Postoji više vrsta frakcionisanja prirodnih organskih materija:

- Kolonska hromatografija
- Frakciona kristalizacija i
- Adsorpciona tehnika na smolama.

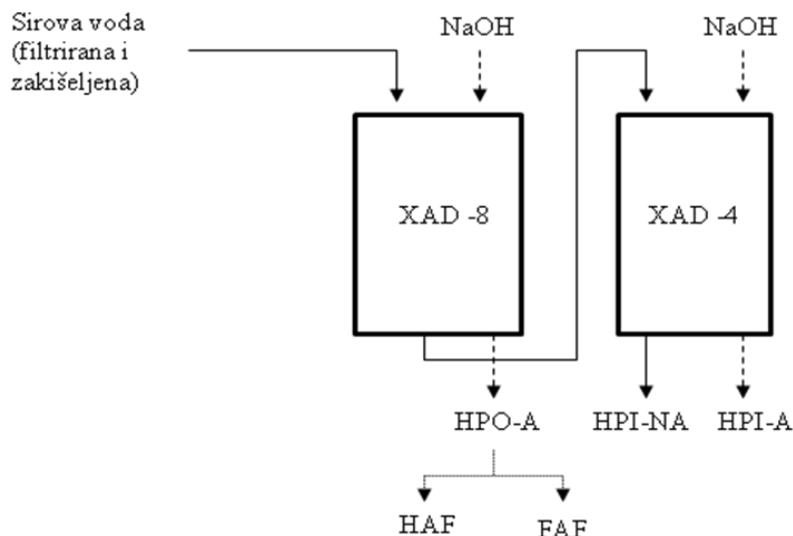
Za frakcionisanje POM se često primenjuje metoda adsorpcije na polimernim XAD smolama, koju su razvili Malcolm i MacCarthey (1992) i odnosi se na razdvajanje hidrofobne kisele frakcije od hidrofилne kisele frakcije.

Šema jednog načina frakcionisanja na XAD smolama prikazana je na slici 1 (Goslan i sar., 2002). Voda se nakon filtracije kroz 0,45 μm filter i zakiseljavanja na pH 2, propušta kroz kolonu sa ispunom od XAD-8 smole. Eluat sa XAD-8 smole (hidrofobna kisele frakcija, HPO-A) može se razdvojiti na fulvinsku (FAF) i huminsku kiselu (HAF) frakciju pri pH 1. Pri ovom pH dolazi do taloženja huminske kisele frakcije koja se odvaja od fulvinske kisele frakcije centrifugiranjem. Nakon propuštanja kroz XAD-8 smolu, vrši se propuštanje uzorka vode kroz kolonu sa ispunom od XAD-4 smole. Eluiranjem pomoću NaOH dobija se hidrofилna kisele frakcija (HPI-A). Frakcija koja zaostaje nakon propuštanja vode kroz smole je nekisele hidrofилna frakcija (HPI-NA).

Definicije frakcija koje se dobijaju pomoću XAD-8/XAD-4 kolonskog para su sledeće (Aiken i sar., 1992):

- *Hidrofobna frakcija* – deo DOC koji se adsorbuje na XAD-8 smoli pri pH 2 i biva eluiran na pH 13. Ova frakcija može da sadrži alifatične karboksilne kiseline koje sadrže od 5-9 ugljenikovih atoma, aromatične karboksilne kiseline sa jednim ili dva prstena, fenole sa jednim ili dva prstena i akvatične huminske supstance.
- *Hidrofилna frakcija* – deo DOC koji se dobija nakon proticanja kroz XAD-8 smolu na pH 2 i sorbovanja na XAD-4 smoli, a eluira se na pH 13. Ova frakcija može

sadržati polifunkcionalne organske kiseline i alifatične kiseline koje sadrže 5 ili manje ugljenikovih atoma.



Slika 1 . Frakcionisanje prirodnih organskih materija (HPO-A – hidrofobna frakcija; FAF- fulvinske kiseline; HAF- huminske kiseline; HPI-A- hidrofilna kisela frakcija; HPI-NA- hidrofilna nekisela frakcija) (Goslan i sar., 2002)

Dobijeni sadržaj i poznavanje hidrofilnih i hidrofobnih struktura prisutnih u molekulima POM može poslužiti za odabir odgovarajućih procesa za uklanjanje ovih jedinjenja u tretmanu vode za piće.

2.1.3. Uticaj POM na kvalitet vode za piće

Prisustvo prirodnih organskih materija u resursima vode za piće nepoželjno je iz više razloga (Ghabbour i Davis 2001, 2005):

- Tokom hlorisanja vode (hlorom ili hlor-dioksidom) iz huminskih materija nastaju toksični nusproizvodi, pre svega, trihalometani i veći broj drugih organohlornih jedinjenja;
- Huminske materije menjaju organoleptičke osobine vode dajući joj žuto-mrko obojenje, kao i specifičan (neprijatan) miris i ukus;
- Tokom procesa koagulacije stabilizuju dispergovane i koloidne čestice;
- Tokom ozonizacije se transformišu u biodegradabilnija organska jedinjenja, kao što su karboksilne kiseline, aldehidi i ketoni, zbog čega se može povećati razvoj i rast mikroorganizama u distribucionom sistemu. Takođe, neka od ovih jedinjenja imaju kancerogena ili mutagena svojstva;
- Mogu negativno da utiču na adsorpciju drugih polutanata na granulovanom aktivnom uglju, koji se koristi za njihovu eliminaciju iz vode;
- Kada se nalaze u većim koncentracijama mogu se istaložiti u distribucionom sistemu.

Da bi se izbegli problemi vezani za prisustvo POM neophodno je njihovo uklanjanje primenom različitih fizičko-hemijskih metoda u procesu pripreme vode za piće.

2.2. ARSEN U VODI

Arsen predstavlja jedan od najraširenijih kontaminanata u izvorima sirove vode, kako površinske, tako i podzemne. Zagađivanje životne sredine arsenom, kako iz prirodnih tako i iz antropogenih izvora, dešava se u mnogim delovima sveta i može se smatrati globalnim problemom. Arsen je široko rasprostranjen, a u većini slučajeva se njegov transport u životnoj sredini vrši putem vode (*Nordstrom, 2002*).

Identifikovan je veći broj štetnih efekata arsena na zdravlje ljudi, kao što su promene na koži, efekti na kardiovaskularni i respiratorni sistem, neurološki efekti, pojava kancera kože i drugih organa (*Yoshida i sar., 2004*).

Zbog svoje raširenosti u izvorima vode za piće, kao i zbog navedenog štetnog dejstva na zdravlje ljudi, arsen predstavlja predmet mnogih istraživanja. Posebno je značajno utvrđivanje izvora i mobilnosti arsena u podzemnoj vodi. Mobilnost arsena u podzemnoj vodi zavisi od geohemijskih procesa sredine koji su veoma kompleksni. Anoksični uslovi podzemne sredine povećavaju mobilnost arsena, što čini podzemnu vodu podložnijom kontaminaciji arsenom od površinske vode. Arsenom kontaminirana podzemna voda, koja se upotrebljava kao resurs vode za piće na taj način ispoljava svoje toksične efekte po ljudsko zdravlje (*Kim i sar., 2009*).

U regionima gde resursi vode za piće sadrže visoke koncentracije arsena, neophodno je pronaći način za obezbeđivanje zdravstveno bezbedane vode za piće. U pronalaženju rešenja u slučaju arsena, postoje dve opcije. Jedno rešenje je pronalaženje novog resursa koji je zdravstveno bezbedan. Ukoliko nezagađeni resurs nije dostupan, neophodno je uklanjanje arsena iz kontaminiranog izvora. U tom slučaju neophodno je ne samo poznavati sadržaj, već i identifikovati oblike arsena prisutne u datoj vodi, kao i njihove interakcije sa drugim konstituentima vode (*Duarte i sar., 2009*).

2.2.1. Poreklo i karakteristike arsena

Arsen je jedan od glavnih konstituenata oko 245 različitih minerala i u prirodi je uglavnom vezan za sulfidne minerale zajedno sa bakrom, niklom, olovom, kobaltom i drugim metalima. Prirodnim putem, arsen može dospeti u podzemne vode spiranjem sa stena, biološkom aktivnošću, vulkanskom aktivnošću i dr. Međutim, pored prirodnih izvora, arsen dospeva do podzemne vode i antropogenom aktivnošću, kao što je primena pesticida koji sadrže arsen, depozicijom iz atmosfere, kao posledica rudarske aktivnosti, ispuštanja otpadnih voda iz industrije i dr (*Bissen i Frimmel, 2003*).

Arsen je veoma pokretan u prirodi i nakon oslobađanja iz stena i zemljišta dolazi do njegove razmene između zemljišta, vazduha i vode (*Mclaren i sar., 2006*).

S obzirom da je arsen redoks-senzitivan element na njegovu sudbinu kao i na oblike nalaženja u prirodnoj sredini utiču: pH vrednost sredine, redoks-reakcije, distribucija drugih jonskih oblika, hemije vodene sredine i mikrobiološke aktivnosti (*Shih, 2005*).

Na sudbinu arsena u prirodnoj sredini, takođe utiče valentno stanje arsena, odnosno oblik nalaženja u prirodnoj sredini. Arsen se u prirodnim vodama javlja, kako u neorganskom, tako i u organskom obliku. U tabeli 2 predstavljeni su najčešći oblici u kojima se javlja arsen.

Neorganski As(III) i As(V) su osnovni oblici arsena prisutni u prirodnim vodama, praćeni njihovim metilovanim formama (*Bednar i sar., 2004*). U oksidnim uslovima

prirodnih voda, As(V) je prisutan u koncentraciji od 90% u odnosu na ukupni arsen (*Shraim i sar., 1999*).

Tabela 2. Najčešći oblici arsena (*Yu i sar., 2003*)

Naziv	Skraćenica	Hemijska formula
Arsenitna kiselina	As(III)	H_3AsO_3
Arsenatna kiselina	As(V)	H_3AsO_4
Oksitioarsenatna kiselina		H_3AsO_3S
Monometilarsenatna kiselina	MMA ^V	$CH_3AsO(OH)_2$
Monometilarsenitna kiselina	MMA ^{III}	$CH_3As(OH)_2[CH_3AsO]_n$
Dimetilarsenatna kiselina	DMA ^V	$CH_3)_2AsO(OH)$
Dimetilarsenitna kiselina	DMA ^{III}	$(CH_3)_2AsOH[((CH_3)_2As)_2O]$
Trimetilarsin	TMA	$(CH_3)_3As$
Trimetilarsin-oksidi	TMAO	$(CH_3)_3AsO$
Tetrametilarsonijum jon	Me ₄ As ⁺	$(CH_3)_4As^+$
Arsenoholin	AsC	$(CH_3)_3As^+CH_2CH_2OH$
Arsenobetain	AsB	$(CH_3)_3As^+CH_2COO^-$

As(III) i As(V) su takođe osnovne vrste arsena prisutne i u podzemnoj vodi. Ranije studije o specijaciji arsena u podzemnoj vodi uglavnom ukazuju na prisustvo As(V) kao osnovnog oblika arsena. Međutim, u kasnijim istraživanjima, vršena je specijacija arsena neposredno posle sakupljanja uzoraka upotrebom raspoloživih smola, pri čemu dobijeni rezultati ukazuju na značajne koncentracije i prisustvo As(III) u podzemnoj vodi (*Akter i Naidu, 2006*). *Kim i sar. (2002)* su proučavali uzorke podzemne vode iz južno-istočnog Michigan-a i pokazali su da je 53-98% arsena prisutno kao As(III) za koji je poznato da je znatno toksičniji od As(V).

Organski oblici arsena javljaju se u prirodnim vodama kao posledica biometilacije od strane mikroorganizama, kao i usled primene organo arsenovih pesticida (*Zouboulis i Katsoyiannis, 2002*). Utvrđeno je da je organski arsen više prisutan u površinskim, nego u podzemnim vodama (*Ning, 2002*).

U zavisnosti od oksidaciono-redukcionih uslova i pH-vrednosti vode zavisi u kom obliku će se arsen javiti. U vodenim rastvorima u zavisnosti od pH-vrednosti, arsenat postoji u četiri različita oblika: H_3AsO_4 , $H_2AsO_4^-$, $HAsO_4^{2-}$ i AsO_4^{3-} . Slično tome, arsenit se javlja u pet formi: $H_4AsO_3^+$, H_3AsO_3 , $H_2AsO_3^-$, $HAsO_3^{2-}$ i AsO_3^{3-} .

Kao generalno pravilo, može se uzeti, da se arsen u trovalentnom obliku (arsenit), As(III), može naći u podzemnim vodama, a petovalentni arsen (arsenat), As(V), se češće nalazi u površinskim vodama. Međutim, kada je reč o podzemnim vodama može doći do odstupanja od ovog pravila, i nekada se u istom izvoru vode može naći arsen u oba oblika. Pod neoksidujućim uslovima As(III) je stabilan u obliku nejionizovane arsenitne kiseline (H_3AsO_3) i arsenitnog anjona ($H_2AsO_3^-$). As(V) oblik je dominantan u oksidovanim vodama, u kojima se nalazi u anjonskim oblicima $H_2AsO_4^-$, $HasO_4^{2-}$ ili AsO_4^{3-} i to u opsegu pH vrednosti tipičnom za pijaće vode (pH od 6 do 10) (*Yu i sar., 2003*).

2.2.2. Uticaj arsena na kvalitet vode za piće

Kao što je napred navedeno, prisustvo arsena u vodi može imati značajno štetno dejstvo na zdravlje ljudi, s obzirom da je najveća izloženost ljudi toksičnom arsenu upravo iz vode za piće. Hronična trovanja arsenom zabeležena su u mnogim zemljama širom sveta (u Argentini, Bangladešu, Čileu, Kini, Indiji, u unutrašnjosti Mongolije, Meksiku i Tajvanu), a

posledica su konzumiranja vode za piće u kojima se sadržaj arsena kretao i do 2 mg As/l (Hughes, 2002).

Dosadašnja eksperimentalna istraživanja na životinjama i epidemiološke studije na humanoj populaciji su dokazala toksična i kancerogena svojstva arsena. Prema klasifikaciji Međunarodne agencije za istraživanje raka (eng. *International Agency for Research on Cancer*, IARC) neorganski trovalentni arsen je svrstan u grupu I, što znači da je dokazano kancerogen za čoveka, dok su petovalentni neorganski arsen i organski arsen, kao i njihova jedinjenja svrstani u toksične supstancije (IARC, 2004a). Osim toga, pri ograničenom broju *in vivo* i *in vitro* testova utvrđeno je i mutageno dejstvo arsena (hromozomalne aberacije). Zbog toga je maksimalno dozvoljena koncentracija arsena u vodi za piće regulisana na 10 µg/l od strane svih regulatornih tela, uključujući i Američku agenciju za zaštitu životne sredine (eng. *United States Environmental Protection Agency*), (USEPA, 2001a); preporuke Svetske zdravstvene organizacije (eng. *World Health Organization*) (WHO, 2008), kao i važeći Pravilnik o higijenskoj ispravnosti vode za piće (Sl. List SRJ 42/98). Neke zemlje (na primer Bangladeš, Bolivija, Kina, Egipat, Indija, Indonezija, Sri Lanka, Zimbabve i dr.) zadržale su standard od 50 µg/l, najčešće zbog teškoća da ispune novu normu od 10 µg/l. Najstrožiji standard za dozvoljenu koncentraciju arsena u vodi za piće od 7 µg/l ima Australija (Petruševski i sar., 2005).

U zavisnosti od oblika nalaženja u vodi zavisi i stepen toksičnosti arsena. Arsenit je najtoksičnija forma arsena u vodi za piće, 4-10 puta toksičnija od arsenata. Metilovane forme trovalentnog arsena monometilarsenita kiselina i dimetilarsenita kiselina kao i metilovane forme petovalentnog arsena monometilarsenatna kiselina (MMA^V) i dimetilarsenatna kiselina (DMA^V) su znatno manje toksične, dok su kompleksne forme kao što su arsenobetain (AsB) i arsenoholin (AsC) gotovo netoksične (Yu i sar., 2003). Dakle, toksičnost različitih oblika arsena koji se mogu naći u vodi za piće se može se uporediti na sledeći način:

arsin > neorganski As (III) > organski As (III) > neorganski As (V) > organski As (V) >
arsonijum jedinjenja > elementarni arsen

Jedan od simptoma hronične toksičnosti kod ljudi, koji potiče od oralne izloženosti arsena, su lezije kože. Karakteriše ih hiperpigmentacija, hiperkeratoza i hipopigmentacija. Vaskularna bolest crnog stopala, koja izaziva gangrenu donjih ekstremiteta, takođe je otkrivena kod ljudi pri hroničnoj ekspoziciji arsenom u vodi za piće (Sharma i Sohn, 2009).

Akutna toksičnost povezana je sa hemijskim oblikom i oksidacionim stanjem arsena. Kod odraslih ljudi letalna doza arsena procenjena je na vrednost od 1-3 mg As/kg (De Zuane, 1997). Karakteristike snažne akutne toksičnosti uključuju gastrointestinalne tegobe, povraćanje, dijareju, anuriju, konvulzije, komu i smrt (Hughes, 2002; Zakharyan i sar., 2001; Gregus i sar., 2000).

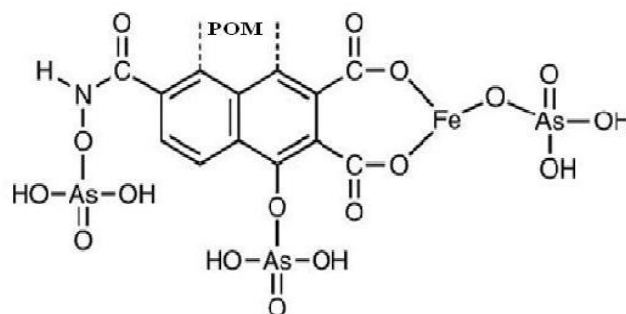
2.3. INTERAKCIJE IZMEĐU POM I ARSENA U VODI

Efekat prirodnih organskih materija na adsorpciju arsena, specijaciju i mobilnost su takođe danas predmet interesovanja, jer su prirodne organske materije široko rasprostranjene u prirodnim vodama. POM sadrže reaktivne funkcionalne grupe kao što su fenolne i karboksilne koje su negativno naelektrisane na neutralnom pH. Funkcionalne grupe POM mogu učestvovati u redoks reakcijama sa arsenom ili graditi komplekse (Redman i sar., 2002).

pH vrednost ima veoma važnu ulogu u reakcijama između POM i arsena jer od nje zavisi naelektrisanje funkcionalnih grupa koje stupaju u reakciju. Efekat organske materije (OM) na adsorpciju i mobilnost arsena zavisi jednim delom od rastvorljivosti organske materije pod određenim uslovima sredine (npr. pH i jonska jačina) (*Ko i sar., 2004*).

Sharma i Sohn (2009) su ispitivali adsorpciju As(V) na getitu ili ferihidratu (FeOOH), koji su prekriveni slojem fulvinskih ili huminskih kiselina. Kada je fulvinska kiselina korišćena kao gornji sloj mineralne faze za ispitivanje adsorpcije arsena na čvrstoj fazi, kao što je getit ili ferihidrat, uočena je inhibicija adsorpcije arsena preko kompeticije za adsorpciona mesta i preko kompleksiranja arsena sa rastvorenim organskom materijom, povećavajući na taj način mobilnost arsena. Kada su huminske kiseline korišćene kao čvrste faze, ili kada se nalaze kao gornji sloj mineralne faze, dobijeno je efikasno uklanjanje arsena iz vodene faze procesom adsorpcije i imobilizacije arsena.

Takođe, *Redman i sar. (2002)* su tokom ispitivanja efekata adsorpcije As(III) i As(V) na hematitu (Fe₂O₃) u prisustvu različitih vrsta POM u vodenoj sredini, utvrdili da svi uzorci POM efektivno stupaju u kompeticiju sa oba oblika arsena (As(III) i As(V)), za adsorpciona mesta na hematitu. Četiri od šest ispitivanih POM su formirala rastvorni kompleks sa jonima As(III) i As(V). Step en stvaranja rastvornih kompleksa arsena raste sa porastom koncentracije gvožđa koji se nalazi u ispitivanim uzorcima zajedno sa POM. Oksianjonske forme arsena se kompleksiraju sa anjonskim POM (karboksilatne i fenolatne funkcionalne grupe) preko metalnih jona kao što je Fe(III), pri čemu je na taj način objašnjeno formiranje kompleksa. Predložena struktura mogućeg POM-Fe-As kompleksa data je na slici 2 (*Wang i Mulligan, 2006*).



Slika 2. Predložen model kompleksa POM-As (*Wang i Mulligan, 2006*).

U procesu koagulacije, takođe može doći do kompeticije između POM i arsena za slobodna adsorpciona mesta na formiranom hidroksidu (*Pallier i sar. 2010*), o čemu će više reči biti u poglavlju 3.1.2.

Kako je ranije navedeno zbog svog štetnog uticaja, arsen i POM moraju biti uklonjeni u tretmanu vode za piće. U tu svrhu najčešće se primenjuju konvencionalni procesi, kao što su koagulacije i flokulacija. Ukoliko voda sadrži POM i arsen, kako bi se postigla maksimalna efikasnost procesa koagulacije za njihovo smanjenje, neophodno je izvršiti optimizaciju tretmana uzimajući u obzir njihov sadržaj i karakteristike. Međutim, ovi procesi često nisu dovoljno efikasni za smanjenje sadržaja POM i arsena na željeni nivo, pa je neophodno i uvođenje drugih tehnologija, kao što su oksidacija i adsorpcija na granulovanom aktivnom uglju (*Chiang i sar., 2002; Lee i sar., 2003*).

3. ODABRANI FIZIČKO-HEMIJSKI PROCESI U TRETMANU VODE ZA PIĆE I NJIHOV UTICAJ NA SADRŽAJ POM I ARSENA U VODI

Efikasno uklanjanje prirodnih organskih materija, još uvek predstavlja jedan od najvećih izazova u modernoj proizvodnji zdravstveno bezbedne vode za piće. Trenutno se primenjuje veliki broj različitih tehnika za smanjenje sadržaja POM u vodi, od kojih se najčešće primenjuju konvencionalne fizičko-hemijske metode, kao što su koagulacioni procesi sa solima gvožđa i aluminijuma, filtracija na jednomedijumskim i dvomedijumskim filtrima, kao i GAU filtracija (Yan i sar., 2008). Posebna pažnja je tokom protekle dve decenije usmerena ka ispitivanju mogućnosti primene predozonizacije, sa ciljem poboljšanja efikasnosti konvencionalnih procesa koagulacije i flokulacije, kao i primene sistema ozon/GAU kao završnog koraka u obradi vode (Yan i sar., 2007; Yan i sar., 2010).

Koagulacija i flokulacija je takođe, od strane USEPA (2000a) identifikovana kao jedna od sedam najbolje dostupnih tehnologija (eng. *best available technology, BAT*) za uklanjanje arsena (tabela 3). Mora se istaći da su tehnologije navedene u tabeli 3 uglavnom efikasne u uklanjanju petovalentnog arsena (USEPA, 2000a).

Tabela 3. Najbolje dostupne tehnologije i njihova efikasnost u uklanjanju arsena (USEPA, 2000a).

Tehnologija	Maksimum uklanjanja* (%)
Jonska izmena (sulfati 50 mg/l)	95
Aktivni aluminijum-oksidi	95
Reversna osmoza	> 95
Modifikovana koagulacija/filtracija	95
Modifikovano omekšavanje krečom (pH >10,5)	90
Reversna elektrodijaliza	85
Oksidacija/filtracija (Fe:As=20:1)	80
*Vrednosti procenata uklanjanja odnose se na uklanjanje arsena(V). Preoksidacija može biti potrebna za konvertovanje As(III) u As (V).	

Međutim, sve veće zagađenosti prirodnih voda, kontinuirano unapređenje osetljivosti i tačnosti analitičkih metoda i stalno pooštavanje standarda kvaliteta vode za piće, doprineli su tome da se dizajn linije tretmana vode za piće stalno unapređuje, primenom različitih predtretmana i unapređenjem postojećih procesa.

Danas su istraživanja u ovoj oblasti, usmerena ka razvijanju novih tehnologija za uklanjanje POM i arsena, kao i ka poboljšanju postojećih konvencionalnih tehnologija njihovim modifikovanjem, ili primenom novih adsorpcionih materijala ili hemijskih oksidacionih procesa (Eikebrokk, 2007; Pallier i sar., 2010).

3.1. PRIMENA KOAGULACIJE I FLOKULACIJE U TRETMANU VODE ZA PIĆE

3.1.1. Uklanjanje prirodnih organskih materija koagulacijom i flokulacijom

Koloidne čestične materije se u prirodnim vodama nalaze u obliku negativno naelektrisanih stabilnih čestica. Njihovo uklanjanje je moguće postići koagulaciono-flokulacionim postupkom, kojim se stabilne dispergovane koloidne materije u vodi doziranjem koagulant destabilizuju, a zatim spajaju u krupne, lako taložive čestice koje se filtracijom uklanjaju iz vode.

Dobro sprovedena koagulacija je esencijalna za efikasno bistrenje i filtraciju, kontrolu sporednih proizvoda dezinfekcije, ali i za minimizaciju rezidua koagulacionih sredstava, minimizaciju nastanka mulja i smanjenje operativnih troškova. Neadekvatna koagulacija može dovesti do porasta rezidua aluminijuma ili gvožđa, čije se soli koriste kao koagulaciona sredstva, u tretiranoj vodi i do taloženja čestica mutnoće nakon tretmana i njihove depozicije u cevima distributivnog sistema. Poboljšana koagulacija (eng. *enhanced coagulation*) je termin kojim se definiše proces povećanja efikasnosti koagulacije, čija je svrha uklanjanje POM i prekursora sporednih proizvoda dezinfekcije. Koncept poboljšane koagulacije podrazumeva proširivanje procesa koagulacije sa uklanjanja mutnoće na uklanjanje mutnoće i POM i uklanjanje prekursora sporednih proizvoda dezinfekcije (*USEPA, 1999a*). Ovakav višestruki cilj zahteva pažljivo modifikovanje i optimizaciju uslova koagulacije u zavisnosti od postojećih uslova vodenog matriksa.

Koloidne čestice u prirodnim vodama karakterišu se visokim stepenom agregacione i kinetičke stabilnosti. Njihova agregaciona stabilnost podrazumeva otpor prema povezivanju i zavisi od sastava i strukture čestica. Hidrofobne nečistoće u vodi (pretežno čestice mutnoće), su uglavnom stabilizovane negativnim površinskim naelektrisanjem u obliku dielektričnog sloja, dok su hidrofilne čestice (pretežno rastvorena organska materija) stabilizovane hidratisanim slojem, a njihovo negativno naelektrisanje potiče od jonizacije karboksilnih i fenolnih grupa. Energija stabilizacije je koncentrisana na određenim mestima, tzv. aktivnim centrima. Hemijska struktura čestica uslovljava distribuciju ovih centara, a fizička konfiguracija njihovu pristupačnost u odnosu na destabilizujuće agense. Pristupačnost aktivnih centara, odnosno konfiguracija čestica, menja se u skladu sa postojećim uslovima sredine (*Vik i Eikebrokk, 1989*).

Formiranje agregata može se odvijati na više načina (*Vik i Eikebrokk, 1989*):

- *Kompresija difuznog sloja.* Međudelovanja koagulanata i koloidnih čestica su isključivo elektrostatičke prirode. Destabilizacija koloida izazvana je jonima suprotnog naelektrisanja (Na^+ , Ca^{2+} , Al^{3+}) tako da se učinak jona povećava sa povećanjem njihovog naelektrisanja. Ovaj mehanizam zahteva primenu velikih doza koagulacionih sredstava, pa se u tretmanu vode za piće ne primenjuje.
- *Adsorpcija sa kompleksiranjem koja dovodi do međučestičnog povezivanja.* U praksi se koriste anjonski polimeri, čak i kada su koloidne čestice, koje se tretiraju takođe negativno naelektrisane. Da bi destabilizacija bila efikasna, polimer mora sadržati hemijske grupe koje mogu reagovati sa mestima na površini čestica, pri čemu se formiraju kompleksi čestica-polimer-čestica, u kojima polimeri imaju ulogu mostova.

- *Neutralizacija negativnog naelektrisanja čestica adsorpcijom pozitivno naelektrisanih rastvorenih formi koagulanta.* Dodavanjem metalnih soli u vodu započinje serija reakcija koja rezultuje formiranjem pozitivnih jona koji sadrže jone aluminijuma ili gvožđa, kao i formiranjem polimera nastalih povezivanjem ovakvih jona. Pozitivno naelektrisanje uslovljava kretanje ka negativno naelektrisanim koloidima, brzu adsorpciju i redukciju naelektrisanja čestica. Suspenzija se destabilizuje i čestice se povezuju van der Waals-ovim silama.
- *Ugradnja koloida u čvrst precipitat koagulanta (sweep koagulacija).* Kada se metalna so upotrebi kao koagulant, u koncentraciji dovoljno velikoj, da se izazove brza precipitacija metalnog hidroksida, dolazi do ugradnje čestica u nastali talog. Precipitati $\text{Al}(\text{OH})_3$ i $\text{Fe}(\text{OH})_3$ su pozitivno naelektrisani na $\text{pH} \leq 8,5$, a pozitivni naboj raste sa smanjenjem pH.

Osobine u vodi prisutnih POM snažno utiče na mehanizam koagulacije. Hidrofilne prirodne organske materije su organski ligandi, koji mogu da formiraju koordinativna jedinjenja sa metalnim jonima. Ponašajući se kao ligandi, POM određuju veličinu naelektrisanja formiranih komponenti, a time i stepen njihove destabilizacije.

Koagulanti uklanjaju rastvorenu fazu POM kompleksirajućim reakcijama, pri čemu se one uklanjaju iz rastvora formiranjem čvrstih formi ili adsorpcijom na čvrstoj fazi (*Pernitsky i Edzwald, 2006*). Koji će od navedenih mehanizama koagulacije biti zastupljen teorijski zavisi od operativnih uslova. Međutim, u praksi je verovatnije, da se mehanizmi međusobno prepliću (*Edzwald i Tobiason, 1999*).

Uklanjanje POM procesom koagulacije zavisi od većeg broja faktora od kojih su veoma značajni: koncentracija DOC, priroda DOC, tip koagulanta, doza koagulanta, pH vrednost vode i alkalitet, kao i uslovi mešanja (*USEPA, 1999a*).

Čestice huminskih materija, na pH vrednosti većine prirodnih voda (pH 6-8), imaju negativno naelektrisanje. Huminske materije, koje su negativno naelektrisane mogu da se adsorbuju na površini neorganskih čestica, povećavajući na taj način njihovu količinu negativnog naelektrisanja. Ova ukupna gustina naelektrisanja može predstavljati osnov za procenu neophodne doze koagulanta, ukoliko je dominantan mehanizam koagulacije neutralizacija. Međutim, kada su u vodi prisutne POM, ove materije su važnija osnova za izbor doze koagulanta u odnosu na mutnoću (*USEPA, 1999a*).

Ključne karakteristike POM koje utiču na efikasnost koagulacije su prisustvo funkcionalnih grupa koje obezbeđuju negativno naelektrisanje, veličina molekula ili molekulska masa i hidrofobnost.

Koncept SUVA (specifična UV apsorbcija) razvijen je kao indikator prirode POM i efikasnosti koagulacionog tretmana u uklanjanju POM i prekursora sporednih proizvoda dezinfekcije (*Karanfil i sar., 2002*). SUVA vrednost omogućava jednostavnu karakterizaciju prirode POM, na osnovu merenja UV apsorbcije i DOC. SUVA je definisana kao UV apsorbcija vodenog uzorka, merena na 254 nm i izražena u m^{-1} po jediničnoj koncentraciji rastvorenih organskih materija izraženih u mg/l (jednačina 1):

$$SUVA = \frac{UV_{254} (\text{cm}^{-1}) \times 100}{DOC (\text{mg} / \text{l})} \quad (1)$$

Smernice za tumačenje SUVA vrednosti i uklanjanja TOC (koje se očekuje pri različitim vrednostima SUVA), primenom koagulacionih sredstava na bazi aluminijuma ili gvožđa dati su u tabeli 4.

Tabela 4. Smernice za tumačenje prirode POM i očekivanog uklanjanja TOC (*Edzwald i Tobiason, 1999*)

SUVA ($l\ m^{-1}mg^{-1}$)	Sastav POM	Proces koagulacije	Uklanjanje TOC
<2	Pretežno nehuminske POM Niska hidrofobnost Niske molekulske mase	POM malo utiče na koagulaciju Slabo uklanjanje DOC	<25% $Al_2(SO_4)_3$ nešto više solima gvožđa
2-4	Smeša huminskih i drugih POM Smeša hidrofilnih i hidrofobnih POM različite molekulske mase	POM utiču na koagulaciju Dobro do loše uklanjanje DOC	25-50% $Al_2(SO_4)_3$ nešto više solima gvožđa
>4	Pretežno huminske POM Visoka hidrofobnost Visoke molekulske mase	POM kontrolišu na koagulaciju Dobro uklanjanje DOC	>50% $Al_2(SO_4)_3$ nešto više solima gvožđa

Primenom koagulacije se može ukloniti 40-80% TOC iz površinske vode (*Vik i Eikebrokk, 1989*), pri čemu se veća efikasnost postiže u uklanjanju huminskih (80-98%), nego fulvinskih kiselina (~20%). Dobar tretman fulvinskih kiselina koagulacijom može se postići favorizovanjem mehanizama adsorpcije na hidroksidu (*Dempsey, 1989*), u odnosu na reakcije kompleksiranja rastvorenim aluminijumom, ili povećanjem doze koagulantna (*Gregor i sar., 1997*), pri čemu se mora voditi računa o mogućnosti restabilizacije već istaloženih huminskih kiselina za koje je potrebna manja količina koagulantna.

Efekat koagulacije je mnogo više izražen u uklanjanju hidrofobnih, aromatičnih materija, viših molekulske masa u odnosu na hidrofilna, manje aromatična, nehuminska jedinjenja niže molekulske mase - uklanjanje DOC je oko 30% ili ne postoji. Soli gvožđa su efikasnije u uklanjanju organskih komponenti srednjih molekulske masa, a koagulantna na bazi kako gvožđa, tako i aluminijuma imaju slabu efikasnost prema komponentama malih molekulske masa (*Matilainen i sar., 2005*). Metalne soli su u odnosu na katjonske polimere efikasnije u uklanjanju organskih komponenti niže molekulske mase koje sadrže kisele funkcionalne grupe kao što su karbonilne i karboksilne grupe (*Uyguner i sar., 2007*).

Neorganski koagulantna, kao što su soli aluminijuma i gvožđa, najčešće se koriste u tretmanu vode za piće.

U literaturi se mogu naći podaci o ispitivanju mogućnosti primene gvožđe(III)-hlorida za uklanjanje POM iz vode pri dozama od 5-300 mg $FeCl_3/l$ (*Jofre i sar., 1995*). Međutim, najčešće se primenjuju doze $FeCl_3$ u opsegu od 20-60 mg/l (*Volk i sar., 2000; Gerrity i sar., 2009*). Soli gvožđa u poređenju sa aluminijumovim solima imaju sledeće prednosti: veći opseg pH na kojima deluju, veću efikasnost na niskim temperaturama vode, veća efikasnost u vodama koje imaju veći sadržaj soli, obrazovanje krupnih flokula, pri čemu dolazi do uklanjanja vodonik-sulfida, adsorpcije jedinjenja bakra i žive, katalize oksidacije fenola, šećera i drugih organskih jedinjenja. Međutim, opaženi su i određeni nedostaci koagulanata na bazi gvožđa: kiselija svojstva, korodirajuće dejstvo, oštećuje aluminijum, mesing, nerđajući čelik, površina flokula je manje razvijena, produkuje više mulja.

Polialuminijum-hlorid ($PACl - Al(OH)_x(Cl)_y(SO_4)_z$, x je 1,2-2,0, z 0,16 ili manje) je jedan od najvažnijih polimera koji su u upotrebi u tretmanu vode za piće. Javlja u nekoliko oblika u zavisnosti od dodatih anjona i katjona, odnosa OH/Al, ukupne koncentracije aluminijuma, broja i baziciteta liganada itd. On se dobija parcijalnom hidrolizom aluminijum-hlorida dodatkom baze u koncentrovanom rastvoru. Tipično se u ispitivanjima efikasnosti tretmana vode za piće sa PACl, ovaj koagulant primenjuje pri dozama u opsegu 0,02-0,24 mmol Al/l (*Yan i sar., 2006, 2007*). PACl su koagulantna koji imaju kombinovano dejstvo

neorganske soli (koagulant) i organskog aditiva (flokulant), zbog čega ne zahteva primenu organskog agensa i drugih aditiva za koagulaciju (*Barkács i sar., 2000*).

Najvažniji parametar za efikasnost koagulacije je pH vrednost jer utiče na: površinsko naelektrisanje koloida, naelektrisanje rastvorene faze koagulanta, površinsko naelektrisanje flokula, rastvorljivost koagulanta. Optimalna pH vrednost za koagulaciju čistih supstanci odgovara onoj pH vrednosti na kojoj se nalazi njihova izoelektrična tačka. Budući da se u tretiranoj vodi, nalazi veliki broj jedinjenja sa različitim izoelektričnim tačkama, potrebno je naći kompromisnu vrednost na kojoj će većina jedinjenja biti uklonjena. Održavanje optimalne pH može se dovesti u pitanje dodatkom hidrolizujućih koagulanata koji troše alkalitet i smanjuju pH pa u zavisnosti od alkaliteta sirove vode postoji mogućnost potrebe određenih korekcija pH vrednosti (*Faust i Aly, 1999*).

U čistoj vodi flokule gvožđe(III)-hidroksida, formiraju se u širokom opsegu pH vrednosti, između 4-11 (tabela 5). Mehanizam uklanjanja POM pomoću gvožđe(III)-hlorida se često karakteriše kao kompleksiranje gvoždem na pH oko 5 i adsorpcija organskih molekula na $\text{Fe}(\text{OH})_3$ na pH oko 7 (*Volk i sar., 2000; Yan i sar., 2009*). Minimalna rastvorljivost za Fe(III) je na oko pH 8,8. Međutim, za razliku od koagulanata na bazi aluminijuma, gvožđe(III)-hlorid nije efektivan na pH minimalne rastvorljivosti usled slabog pozitivnog naelektrisanja $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$. Optimalna pH vrednost za koagulaciju organskih materija solima Fe(III) je na pH 4-5 (*Volk i sar., 2000; Yan i sar., 2009*). Na ovim pH vrednostima, koagulanti na bazi gvožđa imaju bolji efekat u uklanjanju prekursora dezinfekcionih nusproizvoda od soli aluminijuma (*Uyak i Toroz, 2007*).

Tabela 5. Koagulanti i njihovi efektivni opsezi pH (*Tillman, 1996*)

Efektivan opseg pH vrednosti koagulanta	Koagulant
5,5-8,0	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$
4,0-6,0 8,8-9,2	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$
8,8-9,2	FeSO_4
4,0-11,0	FeCl_3

Hidroksid aluminijuma nastaje u mnogo užem opsegu pH. Za koagulate na bazi aluminijuma, generalno je najbolje podesiti pH na vrednosti što bliže pH vrednostima na kojima je rastvorljivost koagulanta minimalna. Na taj način se dobija maksimalna količina flokula koje adsorbuju POM, ali se kontrolišu i rezidue rastvorenog metala (*Edzwald i Tobiason, 1999*). PACl poseduje malu osjetljivost na različite pH vrednosti, sadržaj suspendovanih materija i promene temperature. Zbog toga se primenom ovih koagulanata postiže homogena efikasnost u uklanjanju polutanata u procesu koagulacije pri veoma širokom opsegu vrednosti parametara koji utiču na koagulaciju (pH, temperatura, sadržaj suspendovanih materija, alkalitet) (*Barkács i sar., 2000*).

U kiselim rastvorima (pH<5,5-6,0) koagulacija/flokulacija sa polialuminijum-hloridom (PACl) se postiže neutralizacijom naelektrisanih kiselih grupa, što je praćeno precipitacijom, dok je pri pH>6,5 prisutna adsorpcija na flokulama. PACl su stabilni u širokom opsegu pH, otvorene su strukture, sa izuzetno velikom površinom punom raspoloživih mesta za adsorpciju i kompleksiranje molekula POM, a mogu se pripremiti tako da odgovaraju specifičnim karakteristikama određene sirove vode (*Yan i sar., 2006*).

Volk i sar. (2000) i *Yan i sar. (2009)* su utvrdili da PACl ispoljava najbolju efikasnost u uklanjanju POM iz vode pri pH oko 6,0. Takođe, *Yan i sar. (2006)* ukazuju na to da se, uklanjanje POM primenom PACl odvija procesima neutralizacije, adsorpcije i precipitacije.

Molekuli PACl, kao polimeri dovoljno su veliki da formirajući komplekse sa huminskim materijama omogućavaju brzu precipitaciju.

Za neprehidrolizovane koagulanate, kao što su soli aluminijuma i gvožđa, maksimalna efikasnost u uklanjanju POM postiže se dakle, pri slabo kiselim uslovima ($\text{pH} < 6,0$). Međutim, u uslovima visokog alkaliteta ($> 120 \text{ mg CaCO}_3/\text{l}$), veće pH vrednosti ($> 7,0$), omogućavaju stvaranje OH^- jona u višku koji obezbeđuju hidrolizu metala i formiranje precipitata hidroksida, koji nisu toliko efikasni u uklanjanju POM, u odnosu na polimerne metalne katjone.

Poboljšana koagulacija se generalno izvodi na dva načina: zakišeljavanjem sirove vode ili primenom povećane doze koagulanata (*USEPA, 1999a*). Međutim, obe ove metode imaju i svojih nedostataka, kao što su povećanje mogućnosti korozije i troškovi tretmana (*Carlson i sar., 2000*). Takođe, *Chen i sar. (2007)* ukazuju na to da visoke vrednosti alkaliteta čine snižavanje pH vrednosti vode do kisele sredine, koja pogoduje procesu koagulacije ($\text{pH} = 5-6$), sa ciljem poboljšanja efikasnosti tretmana, nepraktičnim i veoma skupim. Veći zahtev za koagulantom, u alkalnoj sredini, može se pripisati povećanoj deprotonizaciji funkcionalnih grupa huminskih kiselina, promenama konformacije u huminskim molekulima koji omogućuju dostupnost većeg broja vezivnih mesta i manjem naelektrisanju hidrolizovanih vrsta gvožđa (*Siéliéchia i sar., 2008*).

Iz svega navedenog jasno je da je za odabir pravilnog tretmana neophodno ispitati uticaj svih faktora, koji utiču na efikasnost koagulacije i flokulacije. Doza koagulanta koja dovodi do najefikasnijeg uklanjanja čestica naziva se optimalna doza i u praksi se određuje jar-testovima. Posebno je značajno pravilno odrediti vrstu, količinu i način primene koagulacionih i flokulacionih sredstava, s obzirom da nedovoljno dobro odrađena koagulacija i flokulacija mogu izazvati niz problema u daljem radu, rezultujući na kraju sa nedovoljno dobro obrađenom vodom, a moguće je u izvesnom smislu čak i pogoršanjem njenog kvaliteta.

3.1.2. Uklanjanje arsena iz vode koagulacijom i flokulacijom

Koagulacija i flokulacija predstavljaju jednu od najčešće primenjivanih tehnika za uklanjanje arsena iz vode, zbog svoje visoke efikasnosti i niskih troškova (*Song i sar., 2006; Baskan i Pala, 2009*).

Postoje tri mehanizma preko kojih se vrši uklanjanje arsena u procesu koagulacije (*Edwards, 1994*):

- precipitacija – formiranje nerastvornih jedinjenja $\text{Al}(\text{AsO}_4)$ ili $\text{Fe}(\text{AsO}_4)$,
- koprecipitacija – inkorporiranje rastvorenog arsena u precipitat,
- adsorpcija – formiranje površinskih kompleksa između rastvorenog arsena i površine nerastvornog metalnog hidroksida.

Glavni mehanizmi uklanjanja arsena su koprecipitacija i adsorpcija, dok precipitacija nema tako značajnu ulogu (*Edwards, 1994; Pallier i sar., 2010*).

Mehanizam uklanjanja uključuje adsorpciju As(V) na flokule aluminijuma, odnosno gvožđe-hidroksida. As(III) se ne može efikasno ukloniti primenom ove metode zato što se pri pH vrednosti vode za piće nalazi u nedisociranom obliku (*Pallier i sar., 2010*). Kao i u slučaju uklanjanja POM, efikasnost i ekonomičnost koagulacije u uklanjanju arsena iz vode za piće zavisi od više faktora, uključujući tip i dozu primenjenog koagulanta i pH vrednost vode.

Optimizirani sistemi za koagulaciju i filtraciju mogu postići stepen uklanjanja As(V) preko 90%. Prema *Han i sar. (2003)* doze niže od $20 \text{ mg FeCl}_3/\text{l}$ dovoljne su za postizanje

90% smanjenja koncentracije As(V) u vodi koja sadrži 68 μg As/l. Iako se arsen može ukloniti primenom koagulanata na bazi aluminijuma i gvožđa, utvrđeno je da koagulanti na bazi gvožđa (gvožđe-hlorid ili gvožđe-sulfat) daju bolje rezultate (*Feroze, 2001*).

Na mehanizam uklanjanja arsena u velikoj meri utiče pH vrednost i prisustvo drugih anjona kao što su fosfati i silikati, hidrogenkarbonati, kao i prisustvo POM. Na primer, optimalna pH vrednost za uklanjanje arsena aluminijumom kreće se u opsegu pH=6-7, dok pri pH vrednostima izvan ovog opsega oštro opada efikasnost uklanjanja. Prema *Baskan i Pala (2009)*, najbolja efikasnost koagulacije i flokulacije u uklanjanju arsena primenom soli gvožđa, postiže se pri pH=7.

U slučaju da je u vodi prisutna veća količina As(III), neophodno je uvođenje oksidacionog predtretmana, kako bi se postiglo povećanje efikasnosti koagulacije i flokulacije (*Lee i sar., 2003*). Oksidacijom će se As (III) transformirati u As(V) oblik koji je lakše ukloniti procesom koagulacije i flokulacije. *Jiang (2001)* je utvrdio da se primenom oksidacije, koagulacije/flokulacije i adsorpcije može postići smanjenje sadržaja arsena sa 10-500 $\mu\text{g}/\text{l}$ u sirovoj vodi, na 5-10 $\mu\text{g}/\text{l}$ u tretiranoj vodi. Najefikasniji tretman, pri čemu je postignuto 100% uklanjanje arsena, uključuje oksidaciju hlorisanjem, koagulaciju primenom FeCl_3 , sedimentaciju i peščanu filtraciju.

Međutim, ako su u vodi prisutne i druge supstance, kao što su prirodne organske materije, može doći smanjenja efikasnosti koagulacije u uklanjanju arsena. Na ovo ukazuju *Pallier i sar. (2010)* koji su utvrdili da u procesu koagulacije dolazi do kompeticije između POM i arsena za slobodna adsorbicijonska mesta na formiranom hidroksidu. Naime, ukoliko je u vodi prisutna visoka koncentracija POM ($\text{DOC} = 10,0 \pm 0,2 \text{ mg}/\text{l}$), doza FeCl_3 koja je potrebna za smanjenje koncentracije arsena sa 100 $\mu\text{g}/\text{l}$ na 10 $\mu\text{g}/\text{l}$ daleko je veća (100 mg FeCl_3/l), u odnosu na dozu (50 mg FeCl_3/l) potrebnu u slučaju kada u vodi nisu prisutne prirodne organske materije.

Razmatranja vezana za uklanjanje POM i arsena primenom koagulacije i flokulacije ukazuju na to da je, za efikasan proces, veoma važno odabrati odgovarajuću dozu koagulacionog sredstva, uzimajući u obzir karakteristike ispitivane vode. Međutim, ono o čemu se još mora voditi računa jeste i eventualno štetno dejstvo reziduala gvožđa i aluminijuma u vodi. Naime, kako navodi više autora (*Letterman i Pero, 1990*) ostaci sredstava za koagulaciju i flokulaciju u vodi za piće mogu da izazovu različita obolenja kod ljudi, kao što je *Alzheimer-ova* bolest (*Wade i Cooper, 1995*). Zbog toga je sadržaj rezidualnog aluminijuma u vodi za piće (*Sl.list SRJ 42/98*) limitiran na 0,2 mg/l, dok je dozvoljena koncentracija gvožđa 0,3 mg/l.

3.2. PRIMENA GRANULOVANOG AKTIVNOG UGLJA U TRETMANU VODE ZA PIĆE

Proces adsorpcije na aktivnom uglju se, pored procesa koagulacije/flokulacije i filtracije na peščanim filterima, u tretmanu vode za piće, primenjuje posebno ako su u vodi prisutne prirodne organske materije ili neki organski polutanti. U tehnologiji pripreme vode za piće aktivni ugalj se najčešće primenjuje na kraju procesa kao filter (granulovani aktivni ugalj - GAU).

Adsorpcija na GAU je, po preporukama USEPA-e, jedna od najbolje dostupnih tehnologija za uklanjanje mnogih prirodnih i sintetskih organskih materija iz vode

(Jacangelo, 1995), kao i za kontrolu nastajanja dezinfekcionih nusproizvoda (USEPA, 1999a).

Granulovani aktivni ugljevi su odlični adsorbenti za uklanjanje rastvorenih organskih materija, prvenstveno mikropolutanata iz vode. Koriste se za uklanjanje izazivača neprijatnih mirisa i ukusa vode, kao i za prečišćavanje vode od pesticida, industrijskih hemikalija i dr. (Newcombe, 1999).

Faktori koji utiču na adsorpcionu ravnotežu su površina adsorbensa, distribucija veličine pora, jonska jačina, oksidacija površine uglja, uticaj pH na molekule adsorbata (Kilduff i Karanfil, 2002).

Na osnovu podataka o adsorpcionoj ravnoteži može se računati adsorpcioni kapacitet aktivnog uglja. On se određuje na osnovu adsorpcione izoterme koja opisuje ravnotežu u zatvorenom sistemu koji se sastoji od rastvora supstanci koje želimo da uklonimo i količine uglja koja je u kontaktu sa rastvorom (Ivančev-Tumbas i sar., 2009).

Pri dobijanju adsorpcionih izotermi za prirodne organske materije njihov sadržaj se može izraziti primenom surogat parametara: ukupni organski ugljenik (TOC), rastvoreni organski ugljenik (DOC), hemijska potrošnja kiseonika (HPK), rastvorena organohalogeno jedinjenja (eng. *dissolved organic halides*, DOX), UV apsorbancija i fluorescencija.

Najčešće se adsorpciona ravnoteža može opisati Frojndlihovom (Freundlich) jednačinom:

$$q_i = K_i c_i^{n_i} \quad (2)$$

gde su: q – količina adsorbovane supstance na čvrstoj fazi u jedinicama koncentracije, (na primer mg/kg)

K_F -Frojndlihova konstanta

c- ravnotežna koncentracija u rastvoru

n-Frojndlihov eksponent

Adsorpciona analiza se zasniva na definisanju frakcija DOC i naknadnoj matematičkoj proceni raspodele njihovih koncentracija na osnovu prethodno određene izoterme. Radi se pomoću softvera, a na osnovu relativno jednostavnih ulaznih parametara. Tako nepoznat višekomponentni sistem (mereni DOC), računski se formalno transformiše u sistem sa određenim brojem frakcija odnosno komponenti poznatog sastava. Svaka frakcija predstavlja adsorbate odgovarajućih adsorpcionih karakteristika (dodeljivanjem Frojndlihovih parametara, K i n). Nakon toga se računa sadržaj pojedinačnih frakcija tako da se dobije najbolje slaganje merenih i izračunatih podataka za izotermu za određenu supstancu u izabranom vodenom matriksu. Ovakva analiza je značajna, jer se nakon prerade vode može sagledati uticaj pojedinih procesa na komponente DOC, koje se različito adsorbuju i imaju različit uticaj na adsorpciju mikropolutanata (Sontheimer i sar, 1988).

Upotreba podataka izotermi ima niz ograničenja: važi samo za adsorbere sa fiksiranim slojem granulovanog aktivnog uglja velike visine i uz aproksimaciju da je sav aktivni ugalj u ravnoteži sa koncentracijom ulazne vode, ne uzimaju u obzir biološku aktivnost, a efekti kompeticije ne mogu se na adekvatan način ekstrapolirati na stvarno stanje. Zbog toga je razvijeno nekoliko tipova testova u malim kolonama radi dobijanja podataka koji bi se mogli preneti na industrijske flitre (Bilello i Beaudet, 1983; Crittenden i sar., 1986).

Efikasnost adsorpcije na GAU zavisi od strukturnih i hemijskih karakteristika površine uglja, kao i od osobina prirodnih organskih materija prisutnih u vodi (odnos hidrofobnih i hidrofilnih struktura, prisustvo određenih funkcionalnih grupa, kao što je karboksilna funkcionalna grupa i dr.) (Karanfil i sar., 1999). Takođe, u praktičnoj primeni

GAU filtera, za tretman vode za piće javlja se niz elemenata koji indirektno utiču na proces: tip i konstrukcija GAU filtera, pozicija u procesnoj šemi i konfiguracija GAU filtera, parametri ispunje, parametri filtracije, parametri pranja filtra, održavanje filtera i način i kapaciteti regeneracije GAU.

Prema IUPAC-u (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) površina aktivnog uglja može biti podeljena, u zavisnosti od veličine pora, u tri grupe: pore sa prečnikom $<2\text{Å}$ (mikropore), pore u opsegu $2\text{-}20\text{Å}$ (mezopore) i veće (makropore). Veličina i distribucija pora se mogu u značajnoj meri prilagoditi nameni izborom postupka obrade i aktivacije. Distribucija veličine pora je važan faktor za adsorpciju huminskih komponenti na aktivnom uglju (*Karanfil i sar., 1999*). *Karanfil i sar. (1999)* su utvrdili da je stepen uklanjanja POM najveći ukoliko se primeni GAU koji poseduje pore veličine između $20\text{-}100\text{Å}$. Ugalj sa velikim procentualnim udelom makropora ima najveći kapacitet za adsorpciju huminskih materija većih molekulskih masa (*Rodriguez-Fuentes i sar., 2005*).

Posmatrano sa aspekta adsorpcionih procesa u radu GAU filtra, karakteristične su tri faze:

- početna, u kojoj je efekat uklanjanja ukupnog organskog ugljenika visok,
- prelazna, koju karakteriše naglo smanjenje efekta posle određenog vremena rada i
- završna, koju karakterišu relativno skromni efekti uklanjanja ukupnog organskog ugljenika.

U početnoj fazi rada, makropore GAU su otvorene i nezasićene, te se uz ostale i dominantna frakcija organskih materija prirodnog porekla koja ima krupne molekule efikasno adsorbuje. Zasićenjem GAU smanjuje se udeo aktivnih makropora u njegovoj pornoj strukturi te se smanjuje i transfer organskih materija do mezo- i mikropora. Iako su ove pore najzastupljenije u strukturi GAU njihov kapacitet adsorpcije se u ovoj fazi realizuje u smanjenom obimu te neto efekat adsorpcije postepeno opada u dužem periodu sve do tačke zasićenja i proboja filtra. Ovo potvrđuju i opažanja *Kim i Kang (2008)* koji su pratili uklanjanje DOC i prekursora THM i HAA na GAU filteru u periodu od devet meseci. Oni su utvrdili da je prosečno smanjenje vrednosti DOC primenom GAU filtracije bilo 49,5%, u prva tri meseca, 30,1%, u druga tri meseca i 21,5% u tokom poslednja tri meseca.

Jedan od važnih faktora za efikasnost rada filtera sa ispunom od granulovanog aktivnog uglja jeste vreme zadržavanja u koloni (eng. *empty bed contact time*, EBCT). Uobičajena vrednost EBCT za GAU filtere kreću se u opsegu od 5 do 24 minuta, s tim što su u praksi najzastupljeniji GAU filtri sa EBCT od 10-15 min. Povećanjem EBCT može se postići povećanje efikasnosti uklanjanja POM. Efikasno uklanjanje biodegradabilne frakcije POM može postići za relativno kratko vreme od 5-9 min (*Carlson i Amy, 2001*).

Graese i sar. (1987) su sumirali rezultate uklanjanja TOC pri čemu im je osnovni kriterijum bio uklanjanje 50% TOC. Na osnovu ovog kriterijuma, oni su utvrdili da adsorber sa EBCT manjim od 10 minuta ima operativno vreme manje od 30 dana i da se povećanjem vremena kontakta produžava vreme rada filtera. *Rodriguez-Fuentes i sar. (2005)* su utvrdili da se na početku rada GAU filtera može postići smanjenje TOC i PFTHM do 80%. GAU filtracijom (EBCT 23 min.) vode sa visokim sadržajem prekursora trihalometana ($100\text{-}250\text{ µg/l}$ PFTHM), smanjuje se sadržaj ovih komponenti u efluentu na svega 25 µg/l (nakon 2000 BV). Nakon obrađenih 5000 BV ove vode PFTHM u efluentu dostiže vrednost od oko 100 µg/l . Uticaj adsorpcije na granulovanom aktivnom uglju (EBCT 17-18 min.) na promenu sadržaja aldehida, ogleđa se u smanjenju u proseku za 51-66%, nakon 5000 BV, u zavisnosti od primenjenog granulovanog aktivnog uglja (Norit Row 0,8 Supra, Norit GAC 1240, K-81/B i KCS) (*Agbaba, 2005*).

Na osnovu podataka sa nekoliko postrojenja u Americi o uklanjanju DOC (*Jacangelo i sar., 1995*), može se zaključiti da vreme trajanja radnog ciklusa u velikoj meri zavisi od specifične strukture POM. Adsorpcioni kapacitet uglja (granica za THM od 40 µg/l) može biti iscrpljen u širokom opsegu od 41 do 182 dana. Pri tome je utvrđeno je da se GAU različito ponaša prema prekursorima različitih dezinfekcionih nusproizvoda (najbolje uklanja prekursore halosirćetnih kiselina - nakon 6 meseci rada 80%, dok najslabije prekursore haloacetonitrila - 40%).

Površina aktivnog uglja, a samim tim i njegove adsorpcione osobine, menjaju se zbog adsorpcije pojedinih komponenti. Huminske i fulvinske kiseline menjaju površinu uglja, smanjujući njegov adsorpcioni kapacitet, pre svega zbog smanjenja broja adsorpcionih mesta, smanjenja dostupne površine blokiranjem pora i povećanjem negativnog naelektrisanja površine (*Newcombe, 1994; Karanfil i sar., 1999*).

Jegetheesen i sar. (2009) su pri ispitivanju uticaja GAU filtracije na potrebu vode za hlorom utvrdili da se ovim procesom ne postiže značajno smanjenje potrebe vode za hlorom (2,87 mg Cl₂/l) u odnosu na vodu pre filtracije (3,40 mg Cl₂/l). Međutim, konstante brzine reakcija hlora sa organskim i neorganskim komponentama u GAU tretiranoj vodi (0,014-1,22 l/mg h) su značajno manje u odnosu na sirovu vodu (171,8 l/mg h), i ukazuju na sporije reakcije.

GAU filtracijom moguće je efikasno ukloniti POM (*Kim i Kang, 2008*), ali ne i bromidne jone prisutne u vodi (*Richardson, 2003*). Koncentracija bromidnog jona u vodi ima značajan uticaj na potencijal formiranja THM i HAA. *Symons i sar (1981)* su ustanovili da u vodi nakon GAU filtracije dolazi do bržeg formiranja bromovanih trihalometana i to prvenstveno onih sa većim udelom broma u molekulu. Zbog smanjenog sadržaja POM i relativno visoke koncentracije Br⁻ jona, kao i kod koagulacije, doći će do formiranja više bromovanih THM i HAA (*Hua i Rekhov, 2007; Chowdhury i sar., 2009, Bond i sar., 2009*).

Prilikom razmatranja upotrebe GAU u tehnologiji, ključni parametri moraju biti veoma pažljivo određeni i optimizirani. Zbog toga je najbolje izvršiti preliminarna ispitivanja na poluindustrijskom postrojenju na osnovu čega bi se moglo izvršiti projektovanje GAU filtera, uzimajući u obzir sobine vode koja se tretira kao i osobine granulovanog aktivnog uglja.

Pri ispitivanjima i primeni GAU filtracije u tretmanu vode za piće posebna pažnja posvećena je njegovoj primeni nakon procesa ozonizacije. U tretmanu vode za piće kombinovani proces ozonizacije i filtracije na granulovanom aktivnom uglju, najčešće zauzima mesto nakon procesa taloženja i filtracije u konvencionalnom tretmanu. Uticaj procesa ozonizacije na proces adsorpcije organskih materija na aktivnom uglju je vrlo složen. Stoga je, za ovu vrstu filtera, neophodno ispitati i adsorpcioni kapacitet i životni vek filtra. O uticaju ozona na GAU filtraciju biće više reči u poglavlju 3.3.1.2.

3.3. PRIMENA OKSIDACIONIH SREDSTAVA U TRETMANU VODE ZA PIĆE

Oksidacioni procesi, u tretmanu vode za piće imaju veoma značajnu ulogu jer omogućavaju dezinfekciju vode, kao i oksidaciju neorganskih i organskih komponenti prisutnih u vodi, što za posledicu može imati poboljšanje njenih karakteristika. U tretmanu vode za piće, primenjuje se veliki broj različitih oksidacionih sredstava, kao što su hlor, ozon i unapređeni procesi oksidacije (eng. *advanced oxidation processes, AOPs*), kako bi se

uklonile organske i neorganske materije koje izazivaju neprijatan miris i ukus vode, za oksidaciju metala, kao i za povećanje efikasnosti procesa koagulacije i flokulacije (Singer i sar., 2003; von Gunten, 2003a).

Primena ozona za oksidaciju u tretmanu vode za piće veoma je raširena. Kao jako oksidaciono sredstvo ozon omogućava efikasnu inaktivaciju bakterija, virusa, nekih vrsta algi i cisti protozoa. Oksidacija neorganskih i organskih materija može dovesti do deferizacije i demanganizacije, dekolorizacije, dezodoracije vode i uklanjanje toksina i mikropolutanata.

Unapređeni procesi oksidacije zasnivaju se na generisanju visoko reaktivnih intermedijera kao što su hidrosil radikali, koji mogu putem lančanih reakcija oksidacije dovesti do destrukcije organskih i neorganskih supstanci prisutnih u vodi, ali i drugim uzorcima iz životne sredine. OH radikali su sposobni da reaguju sa velikim brojem organskih molekula uz konstantu brzine reakcije reda veličine 10^6 - 10^9 mol l⁻¹s⁻¹ (Haag i Yao, 1992). Karakteriše ih takođe i mala selektivnost, što ih čini veoma efikasnim oksidacionim sredstvom, jer veoma brzo reaguju sa organskim i neorganskim materijama. Zbog izrazitog potencijala u obradi organskih materija prisutnih u vodi u različitim koncentracijama, ovi procesi su našli primenu kako u tretmanu otpadnih voda, tako i u tretmanu vode za piće. Kombinacija ozona i vodonik-peroksida (O₃/H₂O₂) predstavlja jedan od najčešće primenjivanih procesa iz grupe unapređenih procesa oksidacije u tretmanu vode za piće.

U procesu pripreme vode za piće koriste se različiti tehnološki procesi i postupci, pri čemu je proces dezinfekcije (bez obzira na kvalitet sirove vode) od velikog značaja. Dezinfekcija hlorom, hlorisanje (gasoviti hlor, hipohloriti) danas je u svetu najzastupljeniji način izvođenja dezinfekcije vode za piće (Goldfinopoulos i Nikolaou, 2005). Hlor se trenutno najčešće primenjuje zbog toga što je najjeftinije sredstvo za dezinfekciju, relativno je jednostavan za primenu i izuzetno je efikasan u uništavanju velikog broja mikroorganizama (Goldfinopoulos i Nikolaou, 2005).

U narednim poglavljima biće detaljnije obrađena primena ozona, ozon/vodonik-peroksida i hlora u tretmanu vode za piće.

3.3.1. Primena ozona u tretmanu vode za piće

Ozon je u procesu pripreme vode za piće moguće uvesti na više mesta (Camel i Bermond, 1998):

- *Predozonizacija.* Uobičajeno dovodi do eliminacije mineralnih komponenti, boje, mutnoće, ukusa i mirisa. Dolazi i do delimične razgradnje POM, inaktivacije mikroorganizama i pojačavanja efekta koagulacije i flokulacije.
- *Glavna ozonizacija.* Glavna oksidacija ima ulogu degradacije toksičnih mikropolutanata, uklanjanja prekursora THM i povećanja biodegradabilosti (za završno uklanjanje organskih komponenti filtracijom ili pomoću GAU).
- *Finalna dezinfekcija.* Krajnjim stupnjem primene ozona, završnom dezinfekcijom, eliminišu se preostali mikroorganizmi uz minimalno nastajanje sporednih proizvoda dezinfekcije.

Ozon je gas ograničene rastvorljivosti u vodi, u zavisnosti od temperature (109 mg/l na temperaturi od 25°C). Rastvaranje ozona dovodi do brojnih reakcija koje uključuju reakcije sa različitim konstituentima u vodi, dekompoziciju, kao i reakcije sa mikroorganizmima.

Ozon može da reaguje sa različitim supstancama prisutnim u vodi na dva načina (Langlais i sar., 1991):

- direktnim reakcijama molekula O₃ (putem dipolarne cikloadicije, elektrofilnih i nukleofilnih reakcija) i/ili
- indirektnim reakcijama radikalskih vrsta koje se formiraju raspadanjem O₃.

U zavisnosti od cilja tretmana oba puta reakcije ozona mogu imati značajne efekte (*von Gunten, 2003a*). U slučaju dezinfekcije, put direktne oksidacije je važniji. Slobodni radikali koji nastaju raspadom ozona generalno imaju manju efikasnost u inaktivaciji mikroorganizama, jer mikrobijalne ćelije sadrže visoke koncentracije bikarbonatnih jona koji inhibiraju radikalske reakcije, a mnoge ćelije poseduju i enzime (peroksidaze, katalaze ili superoksid dismutaze) koji imaju ulogu kontrole slobodnih radikala nastalih tokom aerobne respiracije.

S druge strane, kinetika direktne reakcije molekulskog ozona za oksidaciju određenih mikropolutanata može biti previše spora, pa su reakcije radikalskog tipa značajnije.

Postojanost rastvorenog ozona, odnosno vreme njegovog poluraspada zavisi od koncentracije ozona, pH i sadržaja supstanci prisutnih u rastvoru. Najprihvaćenija dva objašnjenja mehanizma dekompozicije ozona u vodi su data u tabeli 6 (*Langlais i sar., 1991*).

Tabela 6. Mehanizmi dekompozicije ozona u vodi

Reference	Hoigné, Staehelin i Bader mehanizam (<i>Langlais i sar., 1991</i>)	Gordan, Tomiyasn i Fukuton mehanizam (<i>Langlais i sar., 1991</i>)
Inicijacija	$O_3 + OH^- \rightarrow HO_2^{\cdot} + O_2^{\cdot -}$ $HO_2^{\cdot} \leftrightarrow O_2^{\cdot -} + H^+$	$O_3 + OH^- \rightarrow HO_2^{\cdot} + O_2$ $HO_2^{\cdot} + O_3 \rightarrow O_3^{\cdot -} + HO_2^{\cdot}$ $HO_2^{\cdot} + OH^- \leftrightarrow O_2^{\cdot -} + H_2O$
Propagacija/ Terminacija	$O_3 + O_2^{\cdot -} \rightarrow O_3^{\cdot -} + O_2$ $O_3^{\cdot -} + H^+ \leftrightarrow HO_3^{\cdot}$ $HO_3^{\cdot} \rightarrow \cdot OH + O_2$ $OH^{\cdot} + O_3 \rightarrow HO_4^{\cdot}$ $HO_4^{\cdot} \rightarrow HO_2^{\cdot} + O_2$ $HO_4^{\cdot} + HO_4^{\cdot} \rightarrow H_2O_2 + 2O_3$ $HO_4^{\cdot} + HO_3^{\cdot} \rightarrow H_2O_2 + O_3 + O_2$	$O_3 + O_2^{\cdot -} \rightarrow O_3^{\cdot -} + O_2$ $O_3^{\cdot -} + H_2O \rightarrow HO^{\cdot} + O_2 + OH^-$ $HO^{\cdot} + O_3^{\cdot -} \rightarrow O_2^{\cdot -} + HO_2^{\cdot}$ $HO^{\cdot} + O_3^{\cdot -} \rightarrow O_3 + OH^-$ $HO^{\cdot} + O_3 \rightarrow HO_2^{\cdot} + O_2$ $HO^{\cdot} + CO_3^{2-} \rightarrow OH^- + CO_3^{\cdot -}$ $CO_3^{\cdot -} + O_3 \rightarrow \text{produkti (CO}_2 + O_2^{\cdot -} + O_2)$

Reakcije dekompozicije ozona zavise od karakteristika vode. Glavni inicijator dekompozicije ozona lančanom reakcijom je hidroksilni radikal. Porast pH vrednosti, odnosno koncentracije hidroksilnih jona će, u skladu sa tim, ubrzati raspad ozona i uticati na oksidacione reakcije u kojima ozon učestvuje.

Neke supstance, tzv. inicijatori, mogu dovesti do formiranja superoksidnog radikalskog anjona (O₂^{•-}) iz molekula O₃, koji dalje inicira lančane reakcije u kojima učestvuje ozon. Superoksidni radikalski anjon reaguje sa ozonom brže nego sa ostalim komponentama vodenog rastvora i na taj način pospešuje raspad molekula ozona. Supstance koje dovode do njegovog nastanka su na primer hidroksidni jon (OH⁻), hidroperoksidni jon (HO₂⁻), mravlja kiselina (HCOOH), Fe²⁺, huminske materije.

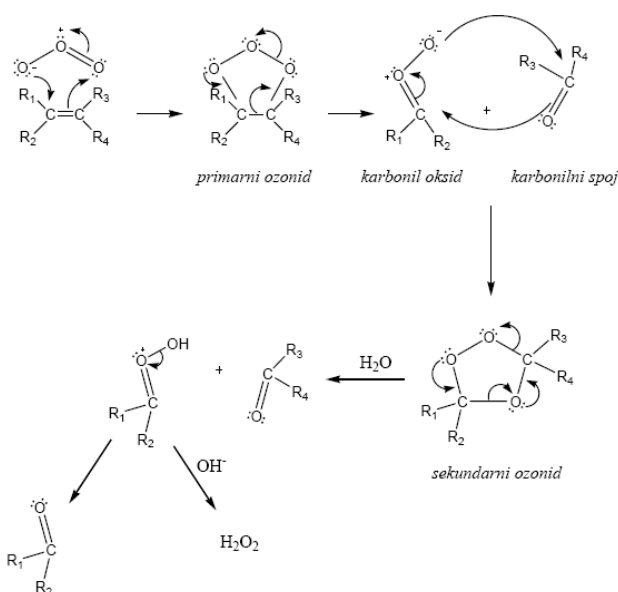
Supstance prisutne u vodi, koje reaguju sa hidroksilnim radikalima i regenerišu superoksidni radikalski anjon dovodeći do dekompozicije ozona, nazivaju se promotori. Uobičajeni promotori su aril-jedinjenja, glioksalna, mravlja kiselina, primarni alkoholi, huminske materije (*Langlais i sar., 1991*).

U vodi postoje i vrste koje mogu da troše hidroksilne radikale, ali ne generišu superoksidni jon. One imaju stabilizacioni efekat na molekule ozona. Ovakve supstance se nazivaju inhibitori. Tako na primer, bikarbonati i karbonati deluju kao inhibitori radikalskih reakcija pa se povećanjem njihove koncentracije favorizuju direktne reakcije (*Buxton i sar., 1988*):



Stabilnost molekula ozona u velikoj meri zavisi od tipa i sadržaja u vodi prisutnih POM. POM mogu da se ponašaju istovremeno i kao inhibitori i kao promotori raspada ozona, što je uslovljeno raznovršnošću njihovih funkcionalnih grupa i kompleksnošću strukture (*von Gunten, 2003a*). Molekul ozona može da oksiduje POM preko direktnih selektivnih reakcija ili preko neselektivnih reakcija radikalskog tipa. U kojoj će meri ovi mehanizmi biti zastupljeni zavisi od matriksa (pH, alkalitet, TOC).

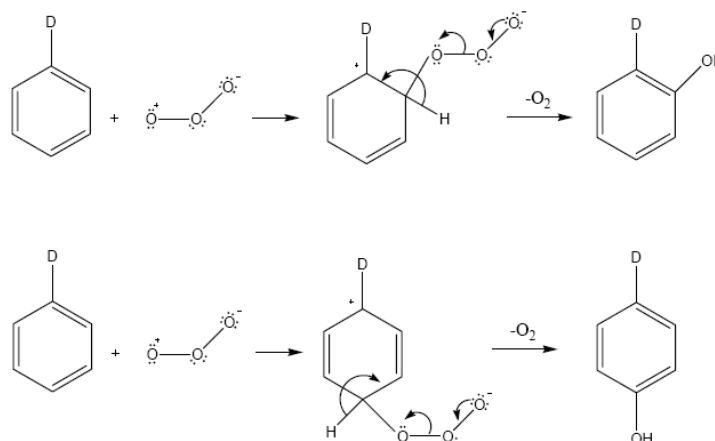
U direktnim reakcijama ozon se zahvaljujući svojoj strukturi može ponašati kao dipol, elektrofil ili nukleofil i stupati u reakcije 1,3-cikloadicije (ozonolize), elektrofilne ili nukleofilne reakcije. Posledica dipolnog karaktera molekula ozona je mogućnost stupanja u reakcije 1,3-cikloadicije sa nezasićenim jedinjenjima. U prvom koraku ozonolize dolazi do nastanka vrlo nestabilnog petočlanog prstena, odnosno primarnog ozonida (slika 3). Primarni ozonid se potom raspada i nastaju karbonil-oksidi i karbonilno jedinjenje (keton ili aldehid). Daljom 1,3-cikloadicijom karbonilnog oksida na karbonilno jedinjenje dolazi do formiranja sekundarnog ozonida podložnog raspadanju do karbonilnog jedinjenja i vodonik-peroksida.



Slika 3. Mehanizam ozonolize - Criegee-ov mehanizam (Langlais i sar., 1991)

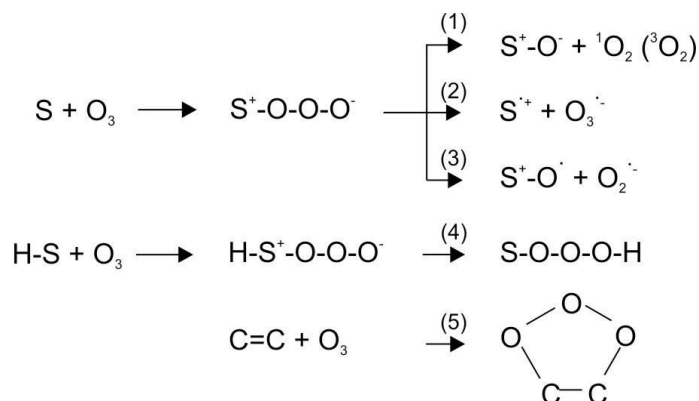
Do elektrofilne reakcije ozona dolazi u rastvorima koji imaju veliku gustinu elektrona, obično u rastvorima aromata supstituisanih elektron-donorskim grupama (hidroksilnim i amino grupama) na ugljenikovom atomu u orto- ili para-položaju. Početnim napadom ozona formiraju se orto- i para-hidroksilirani proizvodi osetljivi na oksidaciju (slika 4). Daljim dejstvom ozona dolazi do otvaranja aromatičnog prstena i nastanka alifatičnih jedinjenja sa karbonilnim i karboksilnim funkcionalnim grupama.

Nukleofilne reakcije se odigravaju uglavnom na mestima sa lokalnim nedostatkom elektrona i često na ugljenikovim atomima za koje su vezane elektron-akceptorske grupe (karboksilne i nitro grupe).



Slika 4. Elektrofилна reakcija ozona sa aromatičnim komponentama sa elektron-donorskim supstituentima u o- i p-položaju. D - elektron-donorki supstituent (hidroksi- ili amino-grupa) (Langlais i sar., 1991)

Reakcione produkte formirane reakcijama između ozona i organskih/neorganskih komponenti u vodenim rastvorima često je teško predvideti i utvrditi. Mehanizmi reakcija ozona sa organskim i neorganskim komponentama sumirani su na slici 5 reakcijama od (1)-(5).



Slika 5. Primarne reakcije ozona i komponente S: elektrofилна adicija dovodi do nastanka intermedijernog adukta (S-O₃) koji se potom raspada formirajući primarne produkte: reakcija (1)- transfer atoma kiseonika na anjonske, nenaelektrisane i katjonske vrste; reakcija (2)- elektronski transfer; reakcija (3)- formiranje oksil radikala; reakcija (4)- insercija ozona; reakcija (5)- formiranje prstena (von Gunten, 2003a)

U većini slučajeva ozonizacija POM dovodi do brzog obezbojavanja vode i uklanjanja neprijatnih ukusa i mirisa. Posledica reakcije ozona i POM je promena sastava organske materije koja se ogleda u smanjenju molekulske mase, UV-apsorbancije, boje, ukusa i mirisa, povećanje broja kiselih funkcija (uvođenje karboksilnih grupa) i stvaranju polarnijih jedinjenja, kao i povećanje biorazgradljivosti prisutne organske materije (Singer i sar., 2003). Takođe, direktnom oksidacijom ozonom se mogu ukloniti prekursori dezinfekcionih nusproizvoda koji nastaju prilikom tretmana vode oksidacionim sredstvima na bazi hlora. Do smanjenja PFTHM dolazi usled degradacije POM i formiranja jedinjenja manje molekulske mase čija je reaktivnost prema hlору niža (Chang i sar., 2002).

3.3.1.1. Efekat ozona na koagulaciono-flokulacione procese (predozonizacija)

Zahvaljujući kompleksnosti hemijskih reakcija ozona, raznovrsnom sastavu voda i dejstvu mnogih faktora koji su uključeni u interakcije ozona, POM i koagulanata, opaženi su različiti uticaji predozonizacije na koagulaciju i tečno-čvrstu separaciju. Postoji mnogo rezultata o efektu ozonizacije na koagulaciju koji su jedni drugima kontradiktorni. Naime, neki autori su u svojim ispitivanjima utvrdili da ozonizacija pre koagulacije/flokulacije dovodi do povećanja vrednosti TOC (*Schneider i Tobiason, 2000; Swietlik i sar., 2004; Li i sar., 2009*), dok su rezultati drugih istraživanja pokazali pozitivan efekat ozona na uklanjanje POM u procesu koagulacije i flokulacije (*Camel i Bermond, 1998; Pei i sar., 2007*).

Predozonizacija ima kompleksan uticaj na stabilnost čestica i uklanjanje TOC (*Camel i Bermond, 1998; von Gunten, 2003a*). U prisustvu ozona dolazi do promena u distribuciji veličine čestica (postaju manje), formiraju se koloidne čestice od rastvorenih organskih materija, poboljšava se uklanjanje TOC ili mutnoće u toku naknadne flotacije, sedimentacije ili filtracije, opada potreba za koagulantom neophodna za postizanje željene mutnoće ili TOC koncentracije u efluentu, povećava se brzina taloženja formiranih flokula i produžava vreme rada filtera, kao rezultat njegovog sporijeg zasićenja. Navedeni efekti se obično predstavljaju kao mikroflokulacioni, koagulacioni efekti ozona u tretmanu vode. Ponuđeno je nekoliko objašnjenja za mehanizam mikroflokulacionog efekta ozona, kao što su: formiranje kiselina koje mogu sa jonima kalcijuma, magnezijuma i aluminijuma precipitirati gradeći metal-POM komplekse, polimerizacija POM i nastajanje polielektrolita koji deluju kao flokulanti, destabilizacija organskog omotača čestica, redukcija elektrostatičke barijere, oksidacija metalnih jona i nastajanje koagulanata in situ, liza algalnih ćelija koja dovodi do oslobađanja intracelularnih organskih materija koje mogu imati flokulaciono dejstvo, gubitak ugljen-dioksida koji može izazvati precipitaciju kalcijum-karbonata i agregaciju čestica. Do mikroflokulacionog efekta ozona može doći i usled formiranja metastabilnih jedinjenja ozonida, organskih peroksida i organskih slobodnih radikala koji reaguju i nakon nestanka ozona gradeći druge stabilne i nestabilne organske, kao i polimerizacione i kondenzacione produkte koji mogu da se ponašaju kao klasični flokulanti (*Langlais i sar., 1991; Hoigné, 1998; von Gunten, 2003a*).

Rezultati *Li i sar. (2009)* pokazuju da primena odgovarajuće doze ozona može dovesti do destabilizacije i agregacije pojedinih manjih čestica. U opsegu povoljnih doza ozona destabilizacija čestica može biti posledica pojačanja adsorpcije između organske materije koja sadrži molekule karboksilnih kiselina i čestica. Povećanje sadržaja karboksilnih kiselina nakon ozonizacije može dovesti do bolje asocijacije između metala (kao što su Al i Ca) i molekula organske materije (*Yan i sar., 2007*). Prema *Becker (1995)* do mikroflokulacionog efekta ozona merenog na osnovu smanjenja optimalne doze koagulanta dolazi aplikacijom samog polimernog koagulanta. Međutim, smanjenje optimalne doze koagulacionog sredstva dovodi do slabijeg uklanjanja DOC što se manifestuje njegovom povećanom koncentracijom u filtriranoj vodi.

U pojedinim literaturnim podacima razmatrane se promene karakteristika POM pri ozonizaciji koje mogu dovesti do smanjenja njihovog uklanjanja koagulacijom. Prema *Edwards i Benjamin (1992)* i *Chang i sar. (2002)* kiselost organske materije tokom ozonizacije znatno raste, jer većina organske materije formirane u toku tretmana ozonom sadrži kisele grupe. *Swietlik i sar. (2004)* su utvrdili da tokom ozonizacije dolazi do opadanja hidrofobne frakcije POM, a porasta sadržaja hidrofilnih jedinjenja koja su manje podložna adsorpciji. Pod uticajem ozona dolazi do smanjenja molekulskih masa i povećanja hidrofilnosti i polarnosti POM (što može poremetiti njihov tretman koagulacijom) (*Li i sar.,*

2009). Osim toga, prisustvo organskih kiselina nastalih u toku predozonizacije vode, može da poveća potrebu za koagulantom (*Schneider i Tobiason, 2000*).

Singer i sar. (1990, 2003) sugerišu da se doza ozona u predozonizaciji za najbolje rezultate koagulacije nalazi u opsegu 0,4-0,8 mg O₃/mg C, kao i da primena ozona iznad optimalne doze ima negativan efekat na koagulaciono-flokulacione procese, jer dolazi do razbijanja nastalih polimera u manje molekule koji se teško uklanjaju.

Yan i sar. (2007) ukazuju na to da pri nižim dozama ozon dovodi do formiranja hidrofobnih neutralnih i strukture srednje molekulske mase koje se lako uklanjaju u procesu koagulacije i flokulacije. Međutim, povećanje doze ozona, POM se dalje oksiduju do hidrofilnijih molekula niže molekulske mase.

Dakle, uticaj ozona na sadržaj TOC u koagulisanjoj vodi može biti dvojak, u zavisnosti od primenjenih doza ozona i koagulanta. Neophodno je kroz laboratorijska i pilot istraživanja utvrditi njihove optimalne doze koje treba primeniti, vodeći računa o tome da povećanje doze koagulanta na bazi metalnih soli dovodi do povećanja rezidua metala Fe i Al u tretiranoj vodi i ispoljavanja njihovih štetnih efekata na zdravlje ljudi.

Osim sa organskim materijama ozon reaguje i sa neorganskim supstancama koje se nalaze u vodi. Ozon spada u grupu oksidacionih sredstava koja se mogu uspešno primeniti za povećanje efikasnosti uklanjanja arsena iz vode procesima koagulacije i flokulacije. Kako je već ranije navedeno, koagulacije i flokulacije se mogu uspešno primeniti za uklanjanje pentavalentnog arsena (*USEPA, 2000a*). Međutim, ako je u vodi prisutan As(III), potrebno je izvršiti njegovu oksidaciju do As(V), pre procesa koagulacije, oksidacijom As(III) do As(V). *Nieminski i Evans (1995)* su pokazali da je predozonizacija pre filtracije, pri dozi ozona od 2 mg/l u kontaktu sa vodom u trajanju od 1 min., dovoljna da efikasno oksiduje gvožđe i mangan, i istovremeno omogući smanjenje koncentracije arsena i drugih metala ispod detekcionog limita metode. Glavni mehanizam oksidacije As(III) odvija se transferom atoma kiseonika sa ozona na atom arsena, prema reakciji 1 predstavljenoj na slici 5 (*von Gunten, 2003a*).

3.3.1.2. Primena sistema ozon/granulovani aktivni ugalj

U tretmanu vode za piće kombinovani proces ozonizacije i GAU filtracije najčešće zauzima mesto nakon procesa taloženja i filtracije (*Karanfil i sar., 1999; Yan i sar., 2010*).

Uticaj procesa ozonizacije na proces adsorpcije organskih materija na aktivnom uglju je vrlo složen i definisan je odnosom pozitivnih i negativnih efekata ozona na faktore od kojih zavisi proces adsorpcije (polarnost i hidrofilnost, rastvorljivost, veličina molekula i struktura i dr.) (*Takahashi i sar., 1995; Yan i sar., 2010*). Takođe, stepen smanjenja biodegradabilne frakcije DOC (eng. *biodegradable dissolved organic carbon*, BDOC) u sistemu ozon/GAU zavisi i od parametara procesa kao što su temperatura, sadržaj BDOC, kao i kontaktnog vremena na GAU filteru (eng. *empty bed contact time* EBCT). BDOC efluenta se može smanjiti na dva načina:

- dodavanjem ozona koji će povećati BDOC vode koja ulazi na GAU, što će smanjiti BDOC efluenta
- povećanje količine GAU ili smanjenjem brzine protoka, što će povećati EBCT i dovesti do smanjenja BDOC efluenta (*Camel i Bermond, 1998; Lee i sar., 2009; Yan i sar., 2010*).

Krajnji efekat kombinovanja procesa ozonizacije i adsorpcije na aktivnom uglju, zavisice od karakteristika sirove vode, doze ozona, osobina GAU i vremena zadržavanja vode u GAU filtru (*Servais i sar., 1991; Karanfil i sar., 1999*). Tako na primer, pri ispitivanjima koja su vršili *Carlson i Silverstein (1997)*, ozonizacija vode pri dozi od 1,0 mg O₃/ mg DOC, nije imala značajan uticaj na promenu sorpcije POM, jer su efekti smanjenja veličine molekula i povećanja polarnosti POM pri ovoj dozi ozona bili uravnoteženi.

Pored toga što je aktivni ugalj dobar adsorpcioni medijum, filtracijom ozonirane vode može doći i do ispoljavanja njegove biološke aktivnosti, usled formiranja mikroflora na njegovoj površini, kao posledice obogaćivanja vode kiseonikom, koji nastaje slobodnim raspadom ozona. Ozonizacioni nusproizvodi mogu lako biti uklonjeni iz vode primenom biofiltracije (*Teksoy i sar., 2008*)

Uklanjanjem biodegradabilnih organskih materija putem primene biološki aktivne GAU filtracije (BAU) kontroliše se bakterijski rast na aktivnom uglju, uklanja se frakcija POM koja je izuzetno reaktivna sa dezinfekcionim sredstvima, opada potreba vode za hlora i stabilizuje se rezidualna koncentracija dezinfekcionog sredstva u distribucionom sistemu, opada sadržaj dezinfekcionih nusprodukata, uklanjanjem pojedinih biodegradabilnih prekursora i snižavanjem doze hlora neophodne za postizanje željenog reziduala (*Laurent i sar., 1999*).

Carlson i Silverstein (1997) su utvrdili da se putem biodegradacije na biološki aktivnom uglju uklanja 18-22% DOC i 28-30% PFTHM, što je u skladu sa rezultatima i drugih autora (*Melin i Ødegaard, 1999*) prema kojima se biološkom filtracijom uklanja 13-28% TOC iz ozonirane vode (1,0-1,7 mg O₃/mg TOC). Prema istim autorima (*Melin i Ødegaard, 1999*) filtracijom na biološki aktivnom granulovanom aktivnom uglju uklanja se 92-94% formaldehida, kao dominantnog oksidacionog nusproizvoda ozonizacije, a *Weinberg i sar. (1993)* su utvrdili da je i stepen uklanjanja glioksala značajan (67%).

Aplikacija ozona u tretmanu vode za piće ima niz prednosti, ali i nedostataka, kao što je prikazano u tabeli 7.

Tabela 7. Prednosti i nedostaci aplikacije ozona u tretmanu vode za piće

Prednosti primene ozona	Nedostaci primene ozona
<ul style="list-style-type: none"> • poboljšava organoleptičke karakteristike vode (uklanja komponente koje vodi daju boju, ukus i miris), • oksiduje gvožđe, mangan i sulfide, • može da poboljša tretman vode i pojača efekat koagulacije, • najefikasniji je dezinficijens, deluje pri malom vremenu kontakta i niskim koncentracijama u odnosu na druga dezinfekciona sredstva koja se koriste, • u odsustvu bromida u vodi ne formira halogene nusprodukte dezinfekcije, • nakon dekompozicije ozona u vodi zaostaje samo kiseonik. 	<ul style="list-style-type: none"> • nepostojanje rezidualnog delovanja kada se koristi kao dezinfekciono sredstvo, • dolazi do formiranja sporednih oksidacionih proizvoda štetnih po zdravlje, • generacija ozona zahteva veliku količinu energije i mora se vršiti na licu mesta, • ozon je korozivan i toksičan, • slabo je rastvorljiv u vodi.

Primena ozona u tretmanu vode za piće može biti višestruka. Međutim, zbog ispoljenih pozitivnih i negativnih efekata na efikasnost drugih procesa (koagulacije, flokulacije, adsorpcije) u pogledu postizanja željenog kvaliteta vode za piće, neophodno je izvršiti detaljna ispitivanja za konkretnu primenu, pre donošenja konačnih zaključaka.

3.3.2. Primena ozon/vodonik-peroksida u tretmanu vode za piće

U tretmanu vode za piće AOPs se najčešće primenjuju za degradaciju velikog broja mikro polutanata i prirodnih organskih materija, a posebno jedinjenja koja se teško oksiduju ozonom, kao što su prirodne komponente koje vodi daju miris (geosmin, 2-metil izoborneol i dr.), fenoli, hlorovani ugljovodonici (trihloreten i tetrahloreten) i druge organske komponente (*Beltran i sar., 2000*). Hidroksil radikali agresivno napadaju sve organske komponente koje su prisutne u vodi, a u zavisnosti od njihove prirode postoje dva tipa inicijalnog napada: hidroksil radikal može da preuzme atom vodonika u reakcijama sa jedinjenjima kao što su alkani ili alkoholi, ili se može adirati na molekul kontaminanta, kao što je to slučaj sa olefinima ili aromatičnim jedinjenjima.

U O_3/H_2O_2 procesu, transformacija ozona i formiranje hidroksil radikala je ubrzano dodatkom vodonik-peroksida. Dodavanje vodonik-peroksida predstavlja jedan od najjednostavnijih i najjeftinijih načina da se inicira razlaganje ozona i formiraju visoko reaktivni OH radikali (*Gottschalk i sar., 2000*):



Ako se reakcije nastajanja OH radikala na ovaj način sumiraju, dobija se da dva molekula ozona proizvode dva OH radikala:



Vodonik-peroksid može biti dodat pre ozona, posle ozona i simultano. Praksa je u većini slučajeva do sada pokazala da je najbolje rešenje prvo dodati ozon koji je relativno selektivan (kako bi reagovao sa materijama koje lako oksiduje), a zatim dodati vodonik-peroksid, čime se stvaraju hidroksil radikali sposobni da reaguju sa teško oksidabilnim materijama. Obzirom da su hidroksil radikali neselektivni, mogu da prouzrokuju formiranje sporednih proizvoda oksidacije sličnih onima koji nastaju primenom ozona (aldehidi, ketoni, peroksidi, bromati, biodegradabilna organska jedinjenja) (*USEPA, 1999b*).

Hidroksilni radikali u skladu sa njihovom reaktivnošću mogu da reaguju sa skoro svim organskim (masti, aromati, alifati) i neorganskim (anjoni i katjoni) vrstama. Zbog toga, O_3/H_2O_2 proces može imati višestruku ulogu u tretmanu vode za piće. Tokom proteklih godina ispitivana je mogućnost primene O_3/H_2O_2 procesa za različite svrhe u tretmanu vode za piće: uklanjanje komponenti koje daju miris i ukus vodi, različitih organskih polutanata, volatilnih organskih jedinjenja, prirodnih organskih materija, a takođe je ispitana i mogućnost primene ovog procesa za dezinfekciju vode.

Efikasnost oksidacije organskih i neorganskih konstituenata vode primenom O_3/H_2O_2 procesa zavisi od više faktora, kao što su doza ozona, doza vodonik-peroksida, njihov međusobni odnos, pH vrednost vode, vreme kontakta, alkalitet vode, prisustvo jona „skavendžera“ slobodnih radikala i početna koncentracija organskih kontaminanata.

Razlozi za određivanje optimalne doze vodonik-peroksida i ozona su višestruki. Prema krajnjoj reakciji formiranja OH radikala (reakcija 12), može se zaključiti da je 0,5 mola H_2O_2 potrebno za svaki mol O_3 ili 0,354 kg H_2O_2 za svaki kilogram O_3 . Glavni razlog određivanja optimalnih doza ima za osnovu činjenicu da je ozon reaktivniji sa prirodnim organskim i neorganskim materijama nego vodonik-peroksid (efikasnost transfera mase ozona je obično veća od 95%). Prema tome, primenjena doza ozona mora biti viša od one određene stehiometrijom. Povećanjem doze ozona postiže se njegovo zadržavanje i reakcija sa OH radikalima preko reakcije: $^{\bullet}OH + O_3 \rightarrow HO_2^{\bullet} + O_2$. Dalje, rezidual vodonik-peroksida izaziva veće probleme nego rezidual ozona (znatno je stabilniji), što je važno imati u vidu pri određivanju optimalnih doza. Takođe, rezidual vodonik-peroksida može da reaguje sa OH radikalima, zbog čega, ako se posmatra samo stehiometrijskih odnos ozona i vodonik-peroksida, može doći do precenjivanja koncentracije OH radikala koja se formira. Optimalni odnos vodonik-peroksid/ozon koji će maksimizirati stepen reakcije hidroksilnih radikala određuje se za svaku specifičnu oksidaciju ponaosob (Kleiser i Frimmel, 2000).

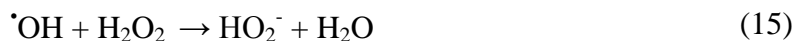
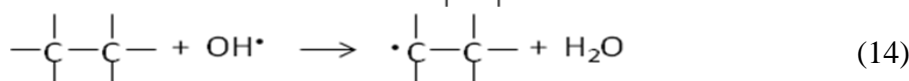
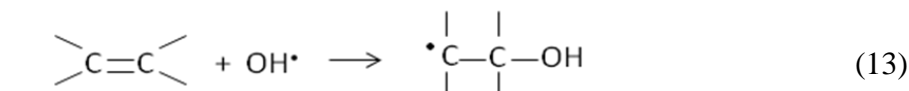
Za uspešnu degradaciju organskih polutanata primenom ozon/vodonik-peroksid sistema, nije dovoljno primeniti samo odgovarajuće koncentracije ozona i vodonik-peroksida, već je neophodno i izvršiti njihovo kombinovanje u pravom odnosu. Glaze i Kang (1989) su dokazali da je optimalni molarni odnos iznad kojeg ne dolazi do daljeg povećanja stepena degradacije neke komponente iznosi $O_3/H_2O_2 = 0,33$. Alsheyab i Muños (2006) su utvrdili da je odnos $H_2O_2 : O_3 = 0,04$ pokazao najbolje rezultate u uklanjanju TOC (smanjenje za 78%). Međutim, izbor koncentracije ozona i vodonik-peroksida, kao i njihov odnos kojim će se postići optimalna degradacija, zavisi kako od vrste i koncentracije polutanata, tako i od karakteristika vode, i mora se ustanoviti za svaki specifičan slučaj kroz primenu laboratorijskih eksperimenata (Munter, 2001).

Još jedan važan faktor koji utiče na efikasnost procesa degradacije organskih polutanata ovom tehnikom, jeste pH vrednost vode. Nelieu i sar. (2000) su ustanovili da su više pH vrednosti pogodnije za degradaciju atrazina, usled lakog generisanja slobodnih radikala pri datim uslovima.

Beltran i sar. (1998) su, kroz svoje eksperimente, jasno demonstrirali inhibitornu aktivnost u vodi prisutnih huminskih kiselina ($>0,01$ mol/l) i hidrogenkarbonatnog jona ($>0,02$ mol/l), usled njihove sposobnosti „hvatanja“ OH radikala. Međutim, huminske kiseline, ako su u vodi prisutne u manjoj količini, mogu delovati i kao inicijatori radikalskih, lančanih reakcija. U tom slučaju se povećanje efikasnosti oksidacije određenog polutanta ozonom (favorizovanjem formiranja hidroksil radikala) može postići primenom minimalne doze vodonik-peroksida, pri čemu je tu dozu potrebno odrediti za svaki pojedinačni slučaj (Kleiser i Frimmel, 2000).

Kao što je već ranije navedeno, glavni oksidujući agens u O_3/H_2O_2 procesu jesu OH radikali. Zbog toga se i razmatranje mehanizma delovanja ovog procesa na strukturu POM u najvećoj meri odnosi na reakcije OH radikala sa ovim materijama. Postoje veoma oprečna mišljenja kada je u pitanju sposobnost OH radikala da uklone prekursore oksidacionih nusproizvoda hlora u odnosu na ozon. Neki autori su potvrdili povećanje efikasnosti uklanjanja POM pri primeni oksidacionih procesa čiji su glavni oksidujući agensi OH radikali (Ferguson i sar., 1990; Alsheyab i Muños, 2006). Međutim, rezultati drugih istraživanja pokazuju da se najbolje uklanjanje POM postiže primenom čiste ozonizacije (Schieck i sar., 1996; Frimmel, 1999).

Reakcija OH radikala sa POM adiranjem OH radikalana dvostruku vezu (jednačina 13) ili vezivanjem H atoma (jednačina 14) dovodi do formiranja ugljovodoničnih radikala.



Treći mehanizam reakcije OH radikala sa POM jeste reakcija transfera elektrona, pri čemu OH radikali dobijaju elektron od organskog supstituenta. Ugljovodonični radikali veoma brzo stupaju u dalje reakcije sa kiseonikom i formiraju peroksi radikale. Međusobne reakcije peroksi radikala mogu da dovedu do formiranja ketona ili aldehida i/ili ugljendioksida. Jednačinom 15 predstavljena je veoma važna reakcija „hvatanja“ OH radikala. Kao posledica ove reakcije vodonik-peroksid u višku dovodi do smanjenja efikasnosti oksidacionog procesa jer novoformirani OH radikali stupaju u reakciju sa vodonik-peroksidom (Kleiser i Frimmel, 2000).

Frimmel i sar. (1999) su pokazali da ukoliko se dobije mala količina OH radikala u $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ procesu njihov napad povećava potencijal POM za formiranje dezinfekcionih nusproizvoda hlora. Povećanje doze vodonik-peroksida vodi povećanju koncentracije OH radikala. Povećanje koncentracije OH radikala u kombinaciji sa opadanjem broja direktnih reakcija sa molekulskim ozonom utiče na povećanje potencijala formiranja asimilirajućih organohalogenih jedinjenja (eng. *assimilable organic halides*, AOX) i THM. Poznato je da hlor može stupati u veoma različite reakcije sa molekulima POM. Smatra se da se formiranje THM uglavnom odvija prema dvostepenom mehanizmu. Prvo dolazi do supstitucije vodonikovih atoma hlorom u α položaju keto grupe. Nakon toga vrši se cepanje hlorovanih POM i formiranje THM i organske kiseline, što je katalizovano OH^- jonima (Gilbert, 1980; Frimmel i sar., 1999).

Drugi način formiranja THM započinje oksidacijom alkoholne grupe u keto grupu, hlorom. To znači da alkoholne grupe, takođe mogu biti prekursori za formiranje THM. Predpostavljeni mehanizam je da se u reakciji sa OH radikalima povećava koncentracija alkoholnih i keto grupa čime se povećava potencijal formiranja THM (Kleiser i Frimmel, 2000). Povećanje sadržaja keto grupa se može postići preuzimanjem H atoma od strane alifatičnih struktura POM, u skladu sa jednačinom 15. Drugi mogući reakcioni put koji povećava potencijal formiranja AOX i PFTHM jeste reakcija OH radikala sa aromatičnim strukturama. Kao oksidacioni proizvodi mogu se formirati fenoli (von Sonntag, 1996). Vezivanje OH grupe za aromatične strukture povećava reaktivnost ovih jedinjenja prema hloru.

U procesu koji obuhvata primenu ozona mora se uzeti u obzir da dolazi do formiranja aldehida, ketona i alkohola. Zbog toga se u ovom procesu iako dolazi do smanjenja sadržaja struktura koje su inače odgovorne za formiranje AOX i dezinfekcionih nusproizvoda (eng. *disinfection by-products*, DBP), kao što su aromatična jedinjenja, mora voditi računa i o nusproizvodima oksidacije (aldehidima, ketonima i alkoholima) koji su takođe prekursori DBP (Kleiser i Frimmel, 2000).

Primena ozon/vodonik-peroksida u tretmanu vode za piće ima određene prednosti i nedostatke koji su dati u tabeli 8.

Tabela 8. Prednosti i nedostaci aplikacije O₃/H₂O₂ procesa u tretmanu vode za piće (USEPA, 1999b)

Prednosti primene O ₃ /H ₂ O ₂ procesa	Nedostaci primene O ₃ /H ₂ O ₂ procesa
<ul style="list-style-type: none"> • postiže se veća reaktivnost i brzina reakcije oksidacije primenom O₃/H₂O₂ procesa u poređenju sa primenom molekuskog ozona • O₃/H₂O₂ proces je efektivan u oksidaciji materija koje se teško tretiraju, kao što su npr. komponente koje daju miris i ukus vodi • O₃/H₂O₂ proces pokazuje visoku efikasnost u oksidaciji halogenovanih komponenti • tendencija transformacije jedinjenja koji sadrže organski ugljenik u biodegradabilnije forme izražena je dodatkom peroksida • u kućnoj upotrebi našao je mesto obzirom da pumpe nisu velike pa se ne zahteva značajan prostor 	<ul style="list-style-type: none"> • vodonik-peroksid je jak oksidant i kontakt sa njim može da ugrozi ljudsko zdravlje • iako može da se skladišti na mestu primene što olakšava rad, on vremenom propada i pored korektnog skladištenja • O₃/H₂O₂ ne omogućava merenje reziduala, pa iz tog razloga nije moguće izračunati Ct vrednost kao i pri primeni ostalih dezificijenasa • njegova sposobnost oksidacije gvožđa i mangana je manja u poređenju sa ozonom

Navedene prednosti i nedostaci O₃/H₂O₂ procesa ukazuju na to da je neophodno izvršiti određivanja efikasnosti ovog procesa, kao i njegov uticaj na druge procese u tretmanu, pod uslovima specifičnim za kvalitet ispitivane vode.

3.3.3. Primena hlora u tretmanu vode za piće

Najstariji i najrasprostranjeniji postupak dezinfekcije vode jeste hlorisanje zbog toga što elementarni hlor i njegovi preparati ispunjavaju većinu zahteva dobrog dezinfekcionog sredstva.

Hlor je popularnost stekao zahvaljujući svojoj potentnosti i spektru germicidnog dejstva, kao i zbog toga što se lako koristi, meri i kontroliše, perzistentan je i relativno je jeftin. U tretmanu vode za piće najčešće primenjuje na kraju procesne šeme, ali se može primeniti i kao predtretman, kako bi se izazvala primarna dezinfekcija na početku tretmana (White, 1999; Deborde i von Gunten, 2008). Najčešće korišćeni oblici hlora u tretmanu pijaće vode su gasoviti hlor i natrijum-hipohloritni rastvor.

U tretmanu vode sa hlorom reaguju brojna jedinjenja: amonijak, amino kiseline, proteini, ukupan organski ugljenik, nitriti, gvožđe, mangan, vodonik-sulfid, cijanidi i organski azot. Rastvaranje hlora u vodi se može opisati sledećom hemijskom jednačinom:



Potpuna hidroliza se obavi za nekoliko desetina sekundi na 30°C, a na 0°C za nekoliko sekundi. Ova brzina reakcije se najbolje objašnjava mehanizmom reakcije hlora sa hidroksilnim jonom, pre nego sa molekulom vode:



Nastala hipohlorasta kiselina je najbaktericidnija od svih hlornih jedinjenja uz moguć izuzetak hlordioksida. Hipohlorasta kiselina je „slaba” kiselina, što znači da teži parcijalnoj disocijaciji:



U vodama čiji je pH između 6,5 i 8,5 (dozvoljeni opseg pH za vodu za piće, *Sl. List SRJ 42/98*) reakcija disocijacije je nepotpuna. Obe jonske vrste, nedisosovana hipohlorasta kiselina i hipohloritni jon, su prisutne u određenom udelu zavisno od pH, i u manjoj meri od temperature. Što je pH vode niži, to je efikasnost hlorisanja u dezinfekciji veća, jer je dezinfekciono delovanje nedisosovane hipohloraste kiseline oko 100 puta jače nego hipohloritnog anjona (*Deborde i von Gunten, 2008*). Takođe, sa povećanjem temperature povećava se brzina dezinfekcije (*White, 1999; Crittenden i sar., 2005*)

Disocijacije hipohloraste kiseline zavisi i od jonske jačine rastvora, odnosno koncentracije svih jona u vodi. Što je jonska jačina vode veća, to je i veći stepen disocijacije HOCl, pa će efikasnost hlorisanja biti niža.

Kada se za dezinfekciju koristi rastvor natrijum-hipohlorita, u vodenom rastvoru se pojavljuju iste reakcije kao kada se koristi vodeni rastvor hlora. Kada se u vodu doda natrijum-hipohlorit dešava se sledeća reakcija:



Hipohlorasta kiselina nastala po ovoj reakciji nastavlja da disosuje. Baktericidna efikasnost HOCl je dobra zbog lake penetracije kroz ćelijski zid, dok je hipohloritni jon relativno slab dezinficijens, zbog svoje nesposobnosti difuzije kroz ćelijski zid mikroorganizama (*Deborde i von Gunten, 2008*).

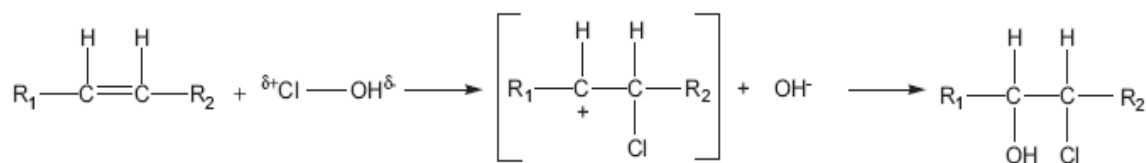
Poznavanje mehanizma nastajanja i kompleksne kinetike i hemijske ravnoteže reakcije POM sa hlorom u fabrikama vode, kao i u vodovodnoj mreži predstavlja osnov za efikasnu kontrolu procesa dezinfekcije.

Mehanizmi delovanja hlora u vodi obuhvataju reakcije oksidacije, supstitucije (formiranje N-hlorovanih komponenti i C-hlorovanih komponenti) i adicije. Hlor reaguje kako sa neorganskim (Fe(II), As(III), NO_2^- , NH_3 i dr.), tako i sa organskim konstituentima vode (fenoli, pesticidi, POM i dr.). Jedinjenja koja pri tome nastaju možemo podeliti na halogene i nehalogene proizvode ili na isparljive hidrofobne i neisparljive hidrofilne. Visoke doze hlora u većoj meri uzrokuju stvaranje neisparljivih hidrofilnih jedinjenja (*Hao i sar., 1991; Dodd i sar., 2006; Deborde i von Gunten, 2008*).

Pri primeni hlora za dezinfekciju vode za piće, neophodno je izvršiti i ispitivanja optimalne doze ovog sredstva koja je dovoljna da obezbedi željeni efekat u distribucionoj mreži. Jedan od načina da se ova doza odredi jeste određivanje „tačke prevoja“ u simuliranim uslovima dezinfekcije.

Osnovni razlog za hlorisanje vode za piće do tačke prevoja je obezbeđivanje efikasne dezinfekcije prethodnim zadovoljavanjem „potrebe hlora“ date vode. Pod potrebom hlora podrazumeva se razlika između količine hlora dodate vodi i količine analitički određenog slobodnog hlora u toj istoj vodi (*Morris i sar., 1978*).

Mehanizam reakcije hlora i POM može se predstaviti preko reakcije sa nezasićenim strukturama, na sledeći način (*Morris, 1978; Ghanbari i sar., 1983; Deborde i von Gunten, 2008*):



Predloženi mehanizam obuhvata inicijalnu adiciju Cl^+ na dvostruku vezu, pri čemu nastaje hloronijum jon. Ovo je praćeno daljim adiranjem OH^- . Zbog male konstante brzine reakcije hlorisanja, adiranje hipohloritne kiseline na nezasićene veze je generalno veoma

sporo, da bi moglo biti opaženo pri tretmanu vode za piće. Međutim, ako se dvostruke veze aktiviraju elektron donorskim grupama (npr. pri reakciji sa ozonom), može se očekivati veća reaktivnost nezasićenih struktura vodenog matriksa sa hlorom (*Deborde i von Gunten, 2008*).

Pri reakciji hlora sa prirodnim organskim materijama prisutnim u vodi formiraju se dezinfekcioni nusproizvodi. Identifikovano je preko 600 dezinfekcionih nusproizvoda, među kojima su najznačajniji trihalometani (THM) i halosirćetne kiseline (HAA) (*Richardson i sar., 2007*). O ovim i drugim dezinfekcinim nusproizvodima hlora, kao i o njihovom štetnom dejstvu na zdravlje ljudi, biće više reči u *poglavlju 4*.

Pored identifikacije proizvoda reakcije hipohlorita i POM veliki broj istraživanja je posvećen kinetici ovih reakcija (*poglavlje 4.4*).

Pored reakcije sa POM, hlor se može primeniti i za oksidaciju neorganskih polutanata prisutnih u vodi, kao što je arsen (*Dodd i sar., 2006*). Ukoliko se hlor primeni u predtretmanu, oksidacijom As(III) do As(V), omogućava efikasnije uklanjenje arsena iz vode procesima koji slede nakon hlorisanja u tehnološkoj šemi. *Dodd i sar. (2006)* su utvrdili mehanizam oksidacije As(III) sa HOCl, prema kojem reakcija započinje transferom Cl^+ sa HOCl na atom arsena, pri čemu se formira intermedijer $As(III)Cl^+$. Nakon hidrolize formiraju se Cl^- i As(V), koji se dalje može lako ukloniti. Isti autori su pokazali da hipohloritni jon pokazuje slabu reaktivnost sa oblicima As(III) prisutnim u vodi.

Na osnovu svega navedenog može se zaključiti da su ozon, ozon/vodonik-peroksid i hlor, oksidacioni procesi koji u velikoj meri mogu poboljšati efikasnost tretmana vode za piće. Međutim, da bi se postigao maksimalan učinak neophodno je izvršiti optimizaciju procesa i odrediti mesto primene i optimalne doze oksidansa, u zavisnosti od kvaliteta specifične vode i efikasnosti tretmana koja se želi postići.

4. OKSIDACIONI NUSPROIZVODI

Oksidaciona sredstva koja se primenjuju u tretmanu vode za piće, u cilju dezinfekcije i/ili promena karakteristika vode, jaki su oksidansi koji u reakciji sa POM, antropogenim kontaminantima, bromidima i jodidima stvaraju niz sporednih proizvoda oksidacije (*Richardson i sar., 2007*).

Kao oksidacioni nusproizvodi, u reakciji sa oksidacionim sredstvima, nastaju halogenovana i nehalogenovana jedinjenja koja su zbog potencijalne hronične toksičnosti nepoželjna u vodi za piće. Halogenovani organski nusproizvodi nastaju reakcijom POM i hlora (kada se kao oksidans koristi hlor, hlor-dioksid i hloramin) ili broma koji nastaje oksidacijom bromida ukoliko su oni prisutni u vodi (*Khiari i sar., 1996; Zhang i Minear, 2002; Richardson i sar., 2007*). Nehalogenovani nusproizvodi prevladavaju kada se kao oksidaciona sredstva koriste ozon ili O_3/H_2O_2 proces (*Glaze i sar., 1989; Richardson i sar., 1999; von Gunten, 2003b; Agbaba i sar., 2004*).

Spektar nusproizvoda uglavnom zavisi od sadržaja huminskih materija, TOC, kao i od količine neorganskih komponenti prisutnih u vodi (*Bull i sar., 1995*). Identifikovano je preko 600 dezinfekcionih nusproizvoda (*Richardson i sar., 2007*), a realno je očekivati da taj broj poraste s obzirom na stalno unapređivanje analitičkih tehnika. Poznati oksidacioni nusprodukti, nastali pod uobičajenim uslovima oksidacionog tretmana vode, zauzimaju na osnovu grube procene oko 50% ukupnih organohalogenih jedinjenja (TOX) nastalih hlorisanjem vode, 28% TOX nastalih tokom tretmana pomuću hlor-dioksida i 17% TOX koji nastaju u procesu hloraminacije (*Zhang i sar., 2000*). Značajan udeo neuracunatih TOX može se pripisati visoko polarnim jedinjenjima ili jedinjenjima visoke molekulske mase (*Khiari i sar., 1996; Zhang i Minear, 2002*). Ozonizacijom i oksidacijom sa O_3/H_2O_2 takođe može nastati značajna količina jedinjenja koja još nisu identifikovana – preko 50% nepoznatih jedinjenja koja čine asimilirajući organski ugljenik (*Richardson i sar., 2007*).

Trenutne oblasti istraživanja na koje je usmereno interesovanje uključuju detekciju i karakterizaciju nepoznatih sporednih proizvoda oksidacije, identifikaciju molekula veće molekulske mase za koje se zna da postoje ali do sada nisu identifikovani usled nedostatka odgovarajućih metoda i detekciju novih nusprodukata koji su povezani sa mirisom i ukusom vode, kao što su jodovani nusproizvodi.

4.1. OKSIDACIONI NUSPROIZVODI REAKCIJE OZONA I OZON/VODONIK-PEROKSIDA SA POM

Iako se oksidacijom ozonom u tretmanu vode za piće mogu ukloniti prekursori dezinfekcionih nusproizvoda hlorisanja, i sam proces ozonizacije kao rezultat daje neke nusproizvode. I u ovom slučaju oksidacioni nusproizvodi nastaju kao posledica oksidacije materija prisutnih u sirovoj vodi (*von Gunten, 2003a*). Pri tretmanu vode sa ozonom ne nastaju halogenovani dezinfekcioni nusproizvodi, ali u reakcijama između ozona i POM nastaju različiti organski i neorganski nusproizvodi, kao što je prikazano u tabeli 9 (*Singer, 1992*).

Tabela 9. Osnovni nusproizvodi ozonizacije (*Singer, 1992, preuzeto iz USEPA, 1999b*)

Oksidacioni nusproizvodi ozona	
Aldehidi Formaldehid Acetaldehid Glioksal Metilglioksal	Aldo- i ketokiseline Piruvinska kiselina
Organske kiseline Oksalna kiselina Butan dikiselina Mravlja kiselina Sirćetna kiselina	Bromovani dezinfekcioni nusproizvodi Broamtini jon Bromoform Bromovane sirćetne kiseline Brompikrin Bromovani acetonitrili
	Drugi Vodonik-peroksid

Ozon i procesi koji se baziraju na ozonu, kao što je O_3/H_2O_2 proces u reakciji sa komponentama prisutnim u vodi dovodi do formiranja različitih organskih i neorganskih proizvoda od kojih većinu predstavljaju aldehidi i druga organska jedinjenja kao što su ketoni, keto-aldehidi, karboksilne kiseline, aldo-kiseline, keto-kiseline, hidroksi-kiseline, alkoholi, estri, alkani (*Glaze i sar., 1989; Agbaba i sar., 2004, 2005*). Ukoliko je u vodi prisutan bromid, doći će i do formiranja bromovanih organskih jedinjenja (bromoform, bromovane sirćetne kiseline, brompikrin, dibromacetonitril, bromaceton, bromalkani i dr.), kao i do formiranja bromata. Sam ozon ne proizvodi hlorovana jedinjenja (*Koga i sar., 1991*). Međutim, ukoliko se u procesu dalje obrade vode koriste hlor ili hloramin nastaju slični proizvodi kao i prilikom hlorisanja ili hloraminacije vode (hlorpikrin, hloral-hidrat, hlor-cijan i dr.).

Glavni produkti reakcije POM sa ozonom i O_3/H_2O_2 , nehalogena organska jedinjenja malih molekulskih masa, predstavljaju potencijalnu opasnost u sistemima za snabdevanje vodom iz više razloga (*Schechter i Singer, 1995*):

- moguć negativan uticaj na zdravlje,
- moguće formiranje halogenovanih produkata ukoliko se voda u daljem procesu tretira hlorom,
- pogodan su supstrat za rast mikroorganizama u distributivnoj mreži.

Generalna opažanja dovode do zaključka da su jedinjenja koja nastaju oksidacijom vode ozonom i procesima baziranim na ozonu (kao što je O_3/H_2O_2), u odsustvu bromida, razlog za manju zabrinutost sa aspekta zdravlja ljudi u odnosu na produkte koji nastaju prilikom hlorisanja. Međutim, veliki broj jedinjenja još uvek nije indentifikovan (*Weinberg, 1999; Richardson i sar., 2007*). Među organskim jedinjenjima čiji se značaj ističe nalaze se aldehidi i to formaldehid, acetaldehid, glioksal i metilglioksal. Osim toga, u prisustvu bromida nastaju bromovana organska jedinjenja koja takođe imaju negativan efekat na zdravlje.

Oksidovana POM se usled otpornosti na dalju oksidaciju akumuliraju u rastvoru (*Arai i sar., 1986, Glaze i sar., 1989*). Ovi produkti su biodegradibilni i doprinose sadržaju asimilirajućeg organskog ugljenika i biodegradabilnog rastvorenog organskog ugljenika (BDOC). AOC je frakcija DOC koja je najpodložnija mikrobiološkoj razgradnji i s toga njeno prisustvo dovodi do rasta mikrobijalne mase (*van der Kooij, 1992*). Iako AOC čini svega 0,1-9% TOC u pijaćoj vodi, označen je kao najvažniji parametar biološke stabilnosti u tretmanu i distribuciji vode za piće (*van der Kooij, 1992; Escobar i Randall, 2001*). Jedini efikasan način uklanjanja je filtracija, posebno filtracija na biološki aktivnom granulovanom uglju

(Weinberg i sar., 1993; Dalmacija i sar., 2002). Prilikom filtracije na biološki aktivnim filtrima mora se voditi računa o potencijalnoj mikrobiološkoj produkciji jedinjenja koja mogu da dovedu do formiranja asimilirajućih organohlorinih komponenti (AOX) (Kainulainen i sar., 1995), kao i do formiranja mutagenog glioksala na granulovanom aktivnom uglju (GAU) (Yamamori i sar., 1993).

Priroda i količina nastalih sporednih proizvoda oksidacije zavisi od različitih faktora, uglavnom od hemijske prirode POM, koncentracije oksidacionog sredstva i supstrata i njihovog odnosa, pH sredine i prisustva neorganskih materija kao što je bromid (tabela 10).

Tabela 10. Pregled faktora koji utiču na formiranje oksidacionih nusproizvoda ozona i O_3/H_2O_2

Faktor	Efekat na formiranje oksidacionih nusproizvoda	Literatura
POM	Iz perspektive kinetike reakcija ozona, samo neke od komponenti POM mogu da dovedu do brzog formiranja organskih komponenti niske molekulske mase. Olefini, aktivirani aromatični sistemi (npr. fenoli), amini i organske komponente koje sadrže sumpor reaguju brzo sa ozonom. Oksidacijom olefina i aktiviranih aromatičnih sistema pomoću ozona i O_3/H_2O_2 , mogu direktno nastati organske kiseline, aldehidi i ketoni. Dominantni prekursor za formiranje aldehida predstavlja hidrofobna organska materija	<i>Schechter i Singer, 1995; Dowideit i von Sonntag, 1998; Mvula i von Sonntag, 2003; Huber i sar., 2004; von Gunten, 2003a</i>
Koncentracija oksidacionog sredstva	Pri nižim dozama ozon dovodi do formiranja hidrofobnih neutralnih i strukture srednje molekulske mase koje se lako uklanjaju u procesu koagulacije i flokulacije. Međutim, povećanje doze ozona, POM se dalje oksiduju do hidrofilnijih molekula niže molekulske mase.	<i>Yan i sar. (2007)</i>
pH rednost	Efekat pH ima snažan uticaj na nastanak aldehida. Na nižim pH (5,5) formiranje aldehida je veće nego na višim pH (pH 8,5). Ovakav rezultat je u saglasnosti sa teorijskim razmatranjem da aldehidi nastaju direktnim reakcijama ozona i POM, ali može značiti i da je na povećanim vrednostima pH destrukcija aldehida pojačana.	<i>Schechter i Singer, 1995</i>
Koncentracija bromida	Ako su u vodi prisutni bromidni joni u koncentraciji > 50 $\mu g/l$, oksidacijom sa ozonom i O_3/H_2O_2 doći će do formiranja bromata. Kada je u pitanju bromatni jon, generalni zaključak je da se primenom O_3/H_2O_2 procesa proizvodi veća količina bromatnog jona u odnosu na konvencionalnu ozonizaciju, ukoliko su reziduali ozona jednaki u oba procesa. Međutim, manje koncentracije bromatnog jona se dobijaju ukoliko se doza ozona održava konstantnom, a povećava se doza vodonik-peroksida. Iako O_3/H_2O_2 proizvodi OH radikale koji mogu da povećaju formiranje bromatnog jona, vodonik-peroksid može da redukuje hipobromitni jon (koji se proizvodi na početku ozonizacije bromida) do bromidnog jona (Br^-). Takođe, ako se O_3/H_2O_2 proces primenjuje samo za destrukciju mikropolutanata, može se formirati manje bromatnog jona, nego kada se primenjuje ozon.	<i>Krasner i sar., 1993; Richardson i sar., 1999; Richardson i sar., 2007</i>

Aldehidi kao proizvodi oksidacije ozonom i O_3/H_2O_2 mogu poslužiti kao surogat parametar za određivanje velikog broja polarnih organskih komponenti kao što su peroksidi i epoksidi, koje se formiraju u niskim koncentracijama prilikom primene ozona u tretmanu vode. Formiranje aldehida je u korelaciji sa AOC (*Schechter i Singer, 1995; von Gunten, 2003a*). Međutim, budući da je korelacija specifična za svaku pojedinu vodu, aldehidi se ne mogu uzeti kao univerzalni surogat parametar za AOC analize.

4.2. OKSIDACIONI NUSPROIZVODI REAKCIJE HLORA I POM

Kao najznačajnije grupe oksidacionih nusproizvoda hlorisanja (tabela 11) izdvajaju se trihalometani (THM), halosirćetne kiseline (HAA), haloacetonitrili (HAN), haloketoni (HK), hloral hidrat i hlorpikrin (*Nikolaou i sar., 2005; Panyapinyopol i sar., 2005*). Drugi potencijalno veoma toksični deznfekcioni nusproizvodi hlorisanja su MX (3-hlor-4-(dihlormetil) – hidroksi-2(5H)-furanon) i njegovi analozi, di-, tri- i pentahlor-aceton i brojna druga jedinjenja.

Tabela 11. Važne grupe oksidacionih nusproizvoda nastalih primenom hlora (*Nikolaou i sar., 2005; Panyapinyopol i sar., 2005*)

Klasa oksidacionih nusproizvoda hlora	Tipični predstavnici
Trihalometani*	Hloroform, Bromdihlormetan, Dibromhlormetan, Bromoform
Drugi haloalkani Haloalkeni	
Halosirćetne kiseline	Dihlorsirćetna kiselina Trihlorsirćetna kiselina
Haloaromatične kiseline Druge halomonokarboksilne kiseline Nezasićene halokarboksilne kiseline Halodikarboksilne kiseline Halotrikarboksilne kiseline MX i analozi Drugi halofuranoni Haloketoni	
Haloacetonitril Drugi halonitrili Haloaldehidi Haloalkoholi Fenoli Halonitrometani	Hloracetonitril Hlor-cijan Hloral-hidrat 2-Hlorfenol Hlorpikrin, Brompikrin
Alifatični aldehidi	Formaldehid, Acetaldehidglioksal, Metilglioksal
Drugi aldehidi Ketoni (alifatični i aromatični) Karboksilne kiseline Aromatične kiseline Aldo- i keto-kiseline Hidroksi-kiseline Ostala jedinjenja	Aceton Sirćetna, oksalna Benzoeva kiselina Pirogroždana kiselina

* Ako se pored četiri regulisana trihalometana (hloroform, bromdihlormetan, dibromhlormetan, bromoform) uvrste i jodometani, biće ukupno 9 jedinjenja.

Iako je identifikovano preko 600 dezinfekcionih nusproizvoda, prati se uglavnom samo sadržaj trihalometana, kao indikatora svih dezinfekcionih nusproizvoda (*Malliarou i sar., 2005*). Čak i u Direktivi EU nema graničnih vrednosti za halosirćetne kiseline, zbog toga što se smatra da su trihalometani dovoljni pokazatelji eventualnog prisustva dezinfekcionih nusproizvoda. Takođe, kao što navode *Malliarou i sar. (2005)* ni u Velikoj Britaniji nisu

propisane granične vrednosti za halosirćetne kiseline, iako halosirćetne kiseline posle THM predstavljaju najrasprostranjenije dezinfekcione nusproizvode u vodi. Oni su predmet zabrinutosti zbog svojih potencijalnih karcinogenih i mutagenih efekata (*WHO, 2008; Nieuwenhuijsen i sar., 2000*). Mnoga ispitivanja su izvedena u SAD-u i Kanadi, kao i u Evropi kako bi se procenila mogućnost nastajanja trihalometana (THM) i halosirćetnih kiselina (HAA). U svim je istraživanjima utvrđeno da je nivo THM i HAA tokom hlorisanja vode za piće povezana sa procesom dezinfekcije i hemikalijama, osobinama vode, pH, temperaturom, koncentracijom rezidualnog hlora, vremenom zadržavanja, reakcionim vremenom, sadržajem huminskih i fulvinskih kiselina, ukupnog organskog ugljenika i koncentracijom bromida. Sve ovo su faktori koji utiču na stvaranje različitih THM i HAA, kao i njihovih potencijalnih smeša (*Palacios i sar., 2000*). Iako su proizvodi hlorisanja brojna organska jedinjenja, približno 50% kvantifikovanih ukupnih organohalogenih jedinjenja u hlorisanim uzorcima vode za piće čine trihalometani, halosirćetne kiseline, haloacetoni, haloacetoni i hlorketoni i hlorketoni (*Zhang i Minear, 2002*).

Dominantna grupa jedinjenja, u odnosu na masu, koja nastaje u procesu hlorisanja vode su trihalometani (*Krasner i sar., 2006*). Druga po zastupljenosti grupa sporednih proizvoda nastalih tokom hlorisanja vode su halosirćetne kiseline (HAA). Zajedno sa THM, čine oko 25% halogenovanih sporednih proizvoda nastalih tokom hlorisanja vode (*Krasner i sar., 2006*).

Količina i vrsta oksidacionih nusproizvoda koji se formiraju u reakciji sa hlorom zavisi od sadržaja POM, koncentracije hlora, pH vrednosti vode, temperature, koncentracije bromidnih jona, vremena reakcije u distribucionom sistemu (tabela 12).

Tabela 12. Pregled faktora koji utiču na formiranje oksidacionih nusproizvoda hlora

Faktor	Efekat na formiranje oksidacionih nusproizvoda	Literatura
POM	Povećanje sadržaja POM u vodi dovodi do povećanja formiranja oksidacionih nusproizvoda hlora, zbog toga što je prisutno više prekursorskog materijala. Prekursori HAA su hidrofilnije strukture u odnosu na prekursor THM	<i>Xie i sar., 2004;</i> <i>Hua i Reckhow 2007</i>
Koncentracija hlora	Sa povećanjem doze hlora povećava se i koncentracija formiranih THM i HAA. 80-98% ukupnih THM čine hlorovane THM.	<i>Nikolaou i sar., 2004a;</i> <i>Baribeau i sar., 2005</i>
pH	Povećanje pH vrednosti favorizuje formiranje THM u odnosu na HAA. Koncentracija trihlorsirćetne kiseline opada sa povećanjem pH vrednosti.	<i>Nikolaou i sar., 2004a;</i> <i>Singer i sar., 2002</i>
Temperatura	Sa povećanjem temperature vode raste brzina reakcije hlora i POM, a samim tim i brzina formiranja oksidacionih nusproizvoda hlora. Najveće koncentracije izmerene su na 35°C.	<i>Nikolaou i sar., 2004a;</i> <i>Singer i sar., 2002</i>
Koncentracija bromida	Prisustvo bromida u sirovoj vodi ima za posledicu formiranje veće koncentracije bromovanih THM i HAA. Hidrofilne POM formiraju više bromovanih oksidacionih nusproizvoda u reakciji sa hlorom.	<i>Chowdhury i sar., 2009</i>
Vreme reakcije	Sa povećanjem vremena trajanja reakcije hlora i POM, povećava se koncentracija formiranih oksidacionih nusproizvoda. Pri dužem vremenu reakcije i maloj dozi hlora može doći do biodegradacije nekih HAA.	<i>Baribeau i sar., 2005;</i> <i>Rodriguez i sar., 2005</i>

Proizvodi hlorisanja uključuju takođe i hloraacetone, hlorketone i hlorketone. Pri hlorisanju u velikom broju slučajeva nastaje i izrazito mutageno jedinjenje (čak i pri koncentracijama od 50 ng/l), tzv. MX koji je u stvari 3-hloro-4-(dihlormetil)-5-hidroksi-2-(5H)-furanon. Određeno je da 60% ukupnog mutagenog dejstva hlorisanih koncentrata

huminskih kiselina, a i hlorom dezinfikovane vode potiče od MX (Coleman i sar., 1992; Richardson i sar., 2007).

4.3. ZDRAVSTVENI EFEKTI OKSIDACIONIH NUSPROIZVODA

Neke supstance koje se pojavljuju u vodi za piće imaju uticaja na zdravlje ukoliko im je organizam izložen tokom više godina. Izlaganje organizma može poteći od ingestije pijaće vode, inhalacije i dermalne ekspozicije.

U tabeli 13 dat je pregled odabranih zakonskih regulativa u oblasti kontrole dezinfekcionih nusproizvoda prema Direktivi EU (Council Directive 98/83/EC), Preporukama USEPA (USEPA, 1998), Smernicama Svetske zdravstvene organizacije (WHO, 2008) i Pravilniku o higijenskoj ispravnosti vode za piće (Sl. list SRJ 42/98).

Tabela 13. Poređenje vrednosti za maksimalno dozvoljene koncentracije dezinfekcionih nusproizvoda ($\mu\text{g/l}$) u Direktivama EU, Preporukama USEPA, Smernicama WHO i Pravilniku o higijenskoj ispravnosti vode za piće (preuzeto iz Tričković, 2009)

Jedinjenje	Direktive EU	USEPA ²	Smernice WHO ^a	Pravilnik SRJ
Ukupni trihalometani	100	80	$\sum_{i=1}^3 \text{THM}/\text{GDW} \leq 1^b$	100
• Hloroform			300	40 ³
• Bromdihlormetan			60 ^c	15 ³
• Dibromhlormetan			100	
• Bromoform			100	
Halosirćetne kiseline		60		
• Monohlorsirćetna kiselina			20	
• Dihlorsirćetna kiselina			50 ^c (T, D)	50
• Trihlorsirćetna kiselina			200	
Bromat	10 ¹	10	10 ^c (A, T)	10
Formaldehid			900	900
1	Gde je moguće, ali bez uticaja na efekat dezinfekcije, zemlje članice EU bi trebale postići i nižu vrednost. Ovaj kriterijum bi najkasnije trebao biti postignut 10 godina nakon usvajanja Direktive (Council Directive 98/83/EC of 3 November on the quality of water intended for human consumption, Official Journal L 330, 05.12.1998.); za pet godina od usvajanja Direktive mora biti postignuta vrednost od 25 $\mu\text{g/l}$.			
2	Ukupni trihalometani predstavljaju sumu koncentracija četiri jedinjenja: hlorofoma, bromoforma, bromdihlormetana i dibromhlormetana. Suma halosirćetnih kiselina se odnosi na sledeća jedinjenja: monohlor-, dihlor-, trihlor-, monobrom- i dibromsirćetnu kiselinu.			
3	Uzorcima za ove parametre uzimaju se nakon bilo kog vremena delovanja hlora i na izlazu iz postrojenja za obradu vode. Vrednost za koncentraciju bromdihlormetana može se povećati na 25 $\mu\text{g/l}$, ukoliko se vrednost za koncentraciju hloroforma smanji na 30 $\mu\text{g/l}$.			
a	P: Preporučena vrednost jer ima dokaza o štetnim efektima ali su epidemiološke informacije ograničene. A: Preporučena vrednost jer je izračunata preporučena vrednost ispod detekcionog limita analitičkih metoda. T: Preporučena vrednost jer je izračunata preporučena vrednost ispod nivoa koji se može postići tretmanom ili kontrolom izvorišta sirove vode. D: Preporučena vrednost jer dezinfekcija vode najverovatnije rezultuje nastajanjem dezinfekcionih nusproizvoda iznad izračunatih preporučenih vrednosti.			
b	Zbir količnika koncentracija i preporučenih vrednosti (GDW) za svaki pojedinačni trihalometan ne sme da bude veći od 1.			
c	Rizik od pojave kancera 10 ⁻⁵ .			

Zdravstveni efekti pojedinih nusproizvoda oksidacije su procenjeni na osnovu epidemioloških i/ili toksikoloških studija koje se sprovode na eksperimentalnim životinjama. Toksičnost oksidanasa i njihovih sporednih proizvoda u pijaćoj vodi intenzivno je proučavana, ali su podaci dobijeni samo za ograničen broj jedinjenja.

Mnogi halogeni oksidacioni nusprodukti su pokazali vezu tipa doza-odgovor sa oštećenjem DNK i hromozoma, citotoksičnošću i apoptosis-om *in vivo* (Lu i sar., 2002; Richardson i sar., 2007; Yuan i sar., 2006) ili *in vitro* (Lu i sar., 2004; Yuan i sar., 2005). Reaktivne kiseonične vrste (ROS) i oksidativni stres imaju važnu ulogu u citotoksičnosti i oštećenju DNK i hromozoma.

Epidemiološke studije ukazuju na povezanost između ekspozicije sporednim proizvodima oksidacije i ishoda po zdravlje kao što su kancer bešike, *colon*-a i *rectum*-a (Twerdok i sar., 1997) i različitih reproduktivnih poremećaja kao što su spontani abortus, mala težina novorođenčadi i različiti razvojni defekti, kako kod životinja tako i kod čoveka (Mills i sar., 1998; Keegar i sar., 2001).

Sa povećanim sadržajem sporednih proizvoda oksidacije povezan je i kancer nekih drugih vitalnih organa kao što su mozak, bubrezi i pankreas. Epidemiološke studije pokazuju da su glavne grupe oksidacionih nusproizvoda koje povećavaju rizik od nekih oblika kancera trihalometani i halosirćetne kiseline (Gopal i sar., 2004). Preliminarne studije su pokazale veću toksičnost jodovanih nusprodukata od njihovih bromovanih i hlorovanih analoga (Plewa i sar., 2002a). Pretpostavka o većoj toksičnosti jodovanih komponenti proizilazi iz dokaza da su bromovana jedinjenja toksičnija i kancerogenija od hlorovanih analoga budući da je bromidni jon snažan nukleofil koji reaguje sa ćelijskim komponentama, posebno sa DNK, kao i iz očekivanja da je jod biološki aktivniji od hlora. U studijama toksičnosti na ćelijama sisara jodsirćetna kiselina je bila približno tri puta više genotoksična i citotoksična nego bromsirćetna kiselina. Citotoksičnost jodsirćetne kiseline na *Salmonella typhimurium* je bila 2,9 puta i 53,5 puta viša od bromsirćetne i hlorsirćetne kiseline, respektivno. Isti redosled je dobijen pri ispitivanju genotoksičnosti, kada su rezultati pokazali da je mutageno dejstvo jodsirćetne kiseline na *Salmonella typhimurium* (podloga TA100) 2,6 i čak 523 puta jače od bromsirćetne i hlorsirćetne kiseline, respektivno. Ovaj redosled toksičnosti monohalogenovanih sirćetnih kiseline može da se dovede u vezu sa njihovim elektrofilnim osobinama (Plewa i sar., 2004).

U tabeli 14 dat je kvalitativan pregled pojave, genotoksičnosti i kancerogenosti, koja je ispitana na glodarima i ljudima, za zakonski regulisane dezinfekcione nusproizvode (Richardson i sar., 2007).

Svi oksidacioni nusproizvodi iz ove grupe se javljaju u visokim do srednjim koncentracijama zbog čega zauzimaju značajno mesto u odnosu na ostale oksidacione nusproizvode. Samo dva oksidaciona nusproizvoda od navedenih (hlorsirćetna kiselina i hlorit) nisu pokazala kancerogene efekte u do sada provedenim studijama na dvema ispitivanim vrstama, dok genotoksičnost hlorita nikada nije istražena. Hloroform i trihlorsirćetna kiselina generalno nisu pokazali genotoksične efekte u studijama, iako su oba jedinjenja pokazala kancerogene efekte. Hloroform je dokazan kancerogen kod eksperimentalnih životinja (tumor jetre kod miševa i tumor bubrega kod pacova), a na listi IARC-a je u Grupi 2B (mogući kancerogen za ljude). Za gotovo polovinu od 12 regulisanih dezinfekcionih nusproizvoda nedostaju podaci o genotoksičnosti, dok kancerogenost bromsirćetne kiseline još uvek nije istražena. Najkompletniji podaci, kada su u pitanju genotoksičnost i kancerogenost, postoje za bromoform, hlordibrommetan, dihlorsirćetnu kiselinu i bromat. Bromoform i dibromhlormetan se ne klasifikuju kao karcinogeni usled nedostatka dokaza (Grupa 3). Bromdihlormetan kod pacova izaziva tumor bubrega i creva i svrstan je od strane IARC-a u Grupu 2B. Mogući su i efekti na reprodukciju (povećan rizik od spontanog abortusa i mrtvorodenosti). Međutim, čak i za ova jedinjenja, nedostaju studije koje bi u potpunosti razjasnile mehanizam njihovog toksičnog delovanja. Šest od ukupno 11 navedenih regulisanih dezinfekcionih nusproizvoda, bromdihlormetan, bromat, bromoform, hloroform, dihlorsirćetna kiselina i formaldehid, su klasifikovani kao mogući ili verovatni humani kancerogeni od strane USEPA-e ili IARC.

Tabela 14. Pregled pojave, genotoksičnosti i kancerogenosti zakonom regulisanih dezinfekcionih nusproizvoda (*Richardson i sar., 2007*)

Dezinfekcioni nusproizvod	Pojava ^a	Genotoksičnost						Kancerogenost			
		Mutacija gena		Hromozomske mutacije		Promene DNK		Glodari		Ljudi ^b	
		Bakterije	Ćelije sisara	<i>In vitro</i>	<i>In vivo</i>	<i>In vitro</i>	<i>In vivo</i>	Miševi	Pacovi	IARC	EPA
BDHM	****	+		-		+	-	+, -, -	+, +, -	2B	B2
Bromoform	****	+	+	+	+	+	-	-	+	3	B2
DBHM	****	+	+	+		-		+	-	3	C
Hloroform	*****	-	-	-	-	+		+, -	+, +, +	2B	
Hlorsirćetna kiselina	***	-	+			-	-	-	-, -		
Bromsirćetna kiselina	***	+				+					
Dibromsirćetna kiselina	*****	+				+		+	+		
Dihlorsirćetna kiselina	*****	+	+	+	+	-	-	+	+	2B	B2
Trihlorsirćetna kiselina	*****	-	-			-	-	+	-	3	
Formaldehid ^c	***	+	+	+	+	+		+	+, -	1	
Bromat	***	+	+	+	+	+	+	+	+	2B	B2

^a *** - oblast sub- do niskih µg/l koncentracija, **** - oblast niskih µg/l koncentracija, ***** - oblast niskih do srednjih µg/l koncentracija

^b IARC – klasifikacija prema Međunarodnoj agenciji za istraživanje raka: 1 – humani kancerogen, 2B – mogući humani kancerogen, 3 – nije klasifikovan kao humani kancerogen. USEPA – klasifikacija prema Američkoj agenciji za zaštitu životne sredine: B2 - verovatni humani kancerogen, C – mogući humani kancerogen

^c Formaldehid je genotoksičan kod ljudi.

Dihlorsirćetna kiselina uzrokuje tumor jetre kod miševa i pacova (*Bull i sar., 1990*), a trihlorsirćetna tumor jetre kod miševa, ali ne i pacova (*DeAngelo i sar., 1997*). Mehanizmi kancerogeneze prouzrokovane dejstvom ovih jedinjenja još nisu razjašnjeni, ali verovatno je da se razlikuju. Kod dihlorsirćetne kiseline je to verovatno modifikacija intercelularnih signalnih puteva (*Richmond i sar., 1995*), a kod trihlorsirćetne proliferacija peroksizoma (*Bull i sar., 1995*). Studija u kojoj su poređene hlorovane i bromovane HAA, uključujući i bromo-hloro jedinjenja, pokazala je da su bromovane sirćetne kiseline cito- i genotoksičnije u odnosu na hlorovane analoge (*Plewa i sar., 2002b*). Rangiranje HAA na osnovu citotoksičnosti je izvršeno na sledeći način: bromsirćetna kiselina, dibromsirćetna, hlorsirćetna, tribromsirćetna, dihlorsirćetna i trihlorsirćetna kiselina. Na osnovu genotoksičnosti poredak je sledeći: bromsirćetna kiselina, hlorsirćetna, dibromsirćetna, tribromsirćetna, dihlorsirćetna i trihlorsirćetna kiselina.

Pored jedinjenja datih u tabeli 14 postoji još nekoliko nusproizvoda oksidacije koji su zakonski regulisani od strane pojedinih organizacija (npr. USEPA) zbog dokazanih toksičnih dejstava. Poznato je da hloral-hidrat indukuje mutacije gena, hromozomske aberacije i

transformacije na ćelijama sisara *in vitro* (IARC, 2004b). Takođe, prouzrokuje oštećenja DNK i izaziva tumor jetre kod glodara (Daniel i sar., 1992; Richardson i sar., 2007).

Haloacetonitrili kao klasa pokazuju visoku reaktivnost izazivajući promene DNK na ćelijama sisara u testovima *in vitro*, ali u testovima *in vivo* pokazuju ograničenu sposobnost da indukuju mutacije gena kod bakterija (IARC, 2004b). Bromovani analozi generalno pokazuju izraženije citotoksično i genotoksično dejstvo. Do sada nije ispitano kancerogeno delovanje haloaceto-nitrila.

Specifični oksidacioni nusproizvodi koji zbog svoje potencijalne toksičnosti danas privlače pažnju istraživača jesu bromovana i jodovana jedinjenja, uključujući bromonitrometane, bromovane forme 3-hlor-4-(dihlormetil)-5-hidroksi-2(5H)-furanona (MX), jodovane trihalometane, jodovane organske kiseline, kao i N-nitrozodimetilamin (NDMA).

Od oksidacionih nusproizvoda, čije maksimalno dozvoljene koncentracije nisu regulisane, u visokim koncentracijama se javljaju: hlorat, četiri preostale trihalosirćetne kiseline (bromhlor-, bromdihlor-, dibromhlor- i tribromsirćetna kiselina), trihloronitrometan (hlorpikrin) i trihloroacetaldehid (hloral hidrat). Hlorat se najčešće javlja u oblasti visokih $\mu\text{g/l}$ koncentracija (a ponekad i u koncentracijama reda veličine mg/l), dok su ostali oksidacioni nusproizvodi obično prisutni u oblasti niskih $\mu\text{g/l}$ koncentracija. Halonitrometani, jodovani trihalometani, jodovane kiseline, halogenovani amidi i aldehidi formiraju sledeću grupu jedinjenja koja se obično javlja u oblasti sub- $\mu\text{g/l}$ do niskih $\mu\text{g/l}$ koncentracija. Halofuranoni (analozi 3-hlor-4-(dihlormetil)-5-hidroksi-2(5H)-furanona (MX)) se obično javljaju u koncentracijama od nekoliko ng/l , mada mogu dostići i koncentracije do $1 \mu\text{g/l}$ ako se posmatra suma svih analoga MX-a (Krasner i sar., 2006). Istraživanja su pokazala da pri uobičajenim uslovima hlorisanja površinskih voda, NDMA obično nastaje u koncentracijama nižim od 10 ng/l , mada postoje studije (Charrois i sar., 2004) koje pokazuju da NDMA može da se javi i u višim koncentracijama (do 180 ng/l). Rezultati studije koju su proveli Weinberg i sar. (2002) su pokazali da su individualni halonitrometani prisutni u opsegu koncentracija od $0,1 - 3,0 \mu\text{g/l}$, pri čemu su dominantne forme tribrom-, bromdihlor-, dibromhlor-, dibrom-, bromhlor- i bromnitrometan kada se posmatraju vode sa visokom sadržajem bromida.

4.4. KINETIKA FORMIRANJA I PREDVIĐANJE SADRŽAJA OKSIDACIONIH NUSPROIZVODA HLORA

Praćenje sadržaja trihalometana i halosirćetnih kiselina, kao nusproizvoda reakcije hlora i POM, neophodno je tokom tretmana vode za piće, kako bi se kontrolisale performanse procesa i kvalitet tretirane vode. Međutim, direktno merenje sadržaja ovih jedinjenja zahteva primenu skupe sofisticirane opreme i dosta vremena. Zbog toga se velika pažnja posvećuje razvijanju empirijskih modela koji omogućavaju procenu koncentracije THM i HAA na osnovu poznavanja drugih parametara kvaliteta vode, čije se vrednosti mogu lakše odrediti (Rodriguez i sar., 2000; Sohn i sar., 2004).

Kao što je već navedeno, najznačajniji faktori koji utiču na formiranje THM i HAA sadržaj organske materije u vodi (opisane vrednošću DOC i UV_{254} apsorbanacije), primenjena doza hlora, pH vrednost i temperatura vode, kao i vreme reakcije hlora u vodi (Urano i sar., 1983; Amy i sar., 1987; Rodriguez i sar., 2000). Takođe, sadržaja bromida u vodi treba uzeti u obzir, jer utiče na distribuciju hlorovanih i bromovanih trihalometana i halosirćetnih kiselina. Hlorisanje vode koja sadrži malu koncentraciju bromida generalno doprinosi značajnijem formiranju hloroforma u odnosu na bromovane trihalometane (Rodriguez i sar., 2000).

Mnogi autori su utvrdili da je potrošnja hlora i formiranje THM veoma brza u prvim satima reakcije, što je praćeno postepenijim promenama nakon 10 h (*Urano i sar., 1983; Gallard i von Gunten, 2002; Gang i sar., 2003; Boccelli i sar., 2003*). Razlika u brzini reakcije najverovatnije je posledica prisustva različitih reaktanata u vodi koji pokazuju različitu reaktivnost sa hlorom. Tako je oksidacija neorganskih reaktanata brža, u odnosu na supstitucione reakcije kojima podležu molekuli POM (*Boccelli i sar., 2003*). Takođe, jedan od najvažnijih faktora koji utiču na formiranje nusproizvoda tokom dezinfekcije jeste reakciono vreme. Određivanje uticaja reakcionog vremena na formiranje DBP je veoma značajno za određivanje krajnje koncentracije kojoj bi ljudi mogli biti izloženi. Kinetika formiranja različitih DBP može biti različita za različite vrste jedinjenja, što zavisi takođe i od doze hlora i strukture organskih materija (odnosa hidrofobnih i hidrofilnih frakcija POM, sadržaj aromatičnih struktura i dr.) (*Nikolaou i sar., 2004b*)

Gallard i von Gunten (2002) su ispitivali kinetiku formiranja THM i potrošnju hlora za hlorisanje prirodnih organskih materija u višku hlora u odnosu na stvarnu potrebu vode za hlorom ($50 \mu\text{M} > [\text{Cl}_2]_0 > 210 \mu\text{M}$). Istraživanje je pokazalo da se prekursori THM mogu podeliti u brzo (koji se formiraju u toku prvih sati reakcije) i sporo reagujuće frakcije. Kinetika formiranja THM iz sporo reagujućih prekursora ponaša se prema kinetici drugog reda, kinetika prvog reda u odnosu na koncentraciju hlora i kinetika prvog reda u odnosu na reakciona mesta.

Nikolaou i sar. (2004b) ispitivali su kinetiku formiranja različitih vrsta DBP uključujući THM i HAA za vode tri reke u Grčkoj (Evergetoulas, Mylopotamos, Tsiknias). Formiranje THM je bilo završeno tokom 24 časa u svim vodama nakon hlorisanja. Uočeno je da su brzine formiranja hloroforma, BDHM i DBHM u vodi reke Evergetoulas nakon hlorisanja bile veće u prvih par sati reakcije i da nakon toga opadaju. Međutim, za vode iz druge dve reke (Mylopotamos, Tsiknias) dobijeni su drugačiji rezultati, pri čemu su brzine reakcije bile veće tek kada je prošlo nekoliko sati od hlorisanja. Bromoform je jedino jedinjenje iz ove grupe čija je brzina formiranja rasla sa vremenom nakon hlorisanja vode iz sve tri reke. Povećanje doze hlora rezultovalo je povećanjem brzine reakcije THM, posebno za hloroform i BDHM u vodi reke Evergetoulas. Kada je u pitanju brzina reakcije formiranja različitih vrsta THM u hlorisanoj vodi iz reka Evergetoulas i Tsiknias redosled je bio $\text{CHCl}_3 > \text{CHCl}_2\text{Br} > \text{CHClBr}_2 > \text{CHBr}_3$, dok je nakon hlorisanja vode iz reke Mylopotamos, u kojoj je prisutna veća količina bromidnog jona, redosled brzine formiranja bio $\text{CHCl}_2\text{Br} > \text{CHClBr}_2 > \text{CHCl}_3 > \text{CHBr}_3$, nakon primene manje doze hlora i $\text{CHClBr}_2 > \text{CHBr}_3 > \text{CHCl}_2\text{Br} > \text{CHCl}_3$ pri većoj dozi hlora. Rezultati ovog rada ukazuju na to da brzina reakcije sa hlorom, kao i vrsta dezinfekcionih nusproizvoda koji nastaju u velikoj meri zavise od osobina samog prekursorskog materijala koji je prisutan u vodi. Zbog toga se zaključci istraživanja koja su do sada izvedena ne mogu generalizovati, već je neophodno uvek uraditi detaljne analize za vodu koja se ispituje.

El-Shafy i Grünwald (2000) su ispitivali formiranje THM u vodi Južne Bohemije pri čemu su utvrdili veoma dobru korelaciju između vremena kontakta i formiranja hloroforma i THM ($r^2 = 0,89$ za hloroform i $0,91$ za THM). Povećanje koncentracije THM i hloroforma formulisana je eksponencijalnim funkcijama u zavisnosti od vremena t (kinetika prvog reda) na sledeći način:

$$\text{THM}_t = \text{THM}_0 \exp(kt) \quad (20)$$

$$\text{CHCl}_{3t} = \text{CHCl}_{30} \exp(kt) \quad (21)$$

Ispitivanjima brzine formiranja hloroforma u vodi sa teritorije severnog Banata primenom doze hlora od $100 \text{ mg Cl}_2/\text{l}$ u toku 2 h reakcije. Utvrđeno je da se zavisnost

koncentracije hloroforma od vremena može opisati sledećom jednačinom ($r^2 = 0,80-0,99$) *Ivančev-Tumbas i sar. (1999)*:

$$[\text{CHCl}_3] = a + bt^c \quad (22)$$

Gde su $[\text{CHCl}_3]$ – koncentracija hloroforma ($\mu\text{g/l}$); t – vreme (min); a – koeficijent ($\mu\text{g/l}$); b – koeficijent ($\mu\text{g/l min}^{-0,27}$) i c je $0,272 \pm 0,030$.

Brzina reakcije sa hlorom zavisi od nekoliko faktora kao što su karakteristike vode koja se hloriše, vrsta tretmana (koji može uticati na vrstu i količinu materija koje mogu stupati u reakciju sa hlorom), vreme kontakta (na postrojenju za tretman, kao i u distribucionom sistemu) i karakteristike distribucionog sistema (materijal cevi, starost, biofilm itd.) (*Boccelli i sar., 2003*).

Adin i sar. (1991) predložili su stepenasti model formiranja THM: brzo formiranje hlorovanih intermedijera, praćeno sporim formiranjem drugih intermedijera i formiranjem THM.

Rossmann i sar (2001) su ispitivali kinetiku formiranja DBP u simuliranim uslovima distribucionog sistema koristeći okruženje koje simulira uslove cevovoda i staklene boce. Oni su uočili mnogo bržu potrošnju hlora u cevima nego u bocama što je rezultovalo drugačijom produkcijom oksidacionih nusproizvoda hlora. U toku vremenskog perioda od 24 h formirana količina THM u cevima u proseku je bila za 15% veća od koncentracije zabeležene u bocama, što je ukazivalo da na zidovima cevi postoje naslage materijala koje predstavljaju prekursore DBP.

Na osnovu izmerenih vrednosti tokom praćenja kinetike formiranja THM i HAA, kao i praćenjem zavisnosti koncentracija ovih jedinjenja od karakteristika vode i uslova tretmana i njihovom korelacijom, moguće je izvršiti razvijanje modela za predviđanje sadržaja dezinfekcionih nusproizvoda u vodi. Modeli se mogu primeniti na postrojenjima za tretman vode za piće za rutinsku kontrolu operativnih parametara (npr. pH vrednost i doza hlora) ili u pilot istraživanjima, da bi se procenio efekat poboljšanja efikasnosti fizičko-hemijskog tretmana u smanjenju sadržaja POM, na koncentraciju THM i HAA. Modeli, takođe mogu biti od koristi u oblasti zaštite životne sredine kada se sprovode istraživanja o zdravstvenim efektima ovih jedinjenja, pri čemu je na osnovu drugih parametara kvaliteta vode moguće odrediti podatke vezane za formiranje THM i HAA na postrojenju u predhodnom periodu. Pored toga, regulatorne agencije mogu da koriste modele da bi procenile potrebe za unapređenje infrastrukture na postrojenjima kako bi bili u skladu sa važećom regulativom (*Rodriguez i sar., 2000; Sohn i sar, 2004*).

Predviđanje koncentracije dezinfekcionih nusproizvoda se može izvesti iz modeliranjem podataka dobijenih na više načina. Jedan od načina jeste analiza uzoraka na terenu, na postrojenju za tretman vode i duž distribucione mreže. U ovom slučaju merene vrednosti THM i HAA se mogu povezati sa drugim parametrima kvaliteta vode i radnim uslovima na postrojenju. Drugi pristup dobijanju podataka jeste izvođenje laboratorijskih eksperimenata u kojima se vrši hlorisanje sirove ili tretirane vode u kontrolisanim uslovima (*Rodriguez i sar., 2000*). Prednost modela razvijenih na osnovu podataka dobijenih u laboratorijskim uslovima jeste što radni uslovi mogu biti kontrolisani i što se može tačno proceniti efekat kontaktnog vremena na koncentraciju DBP. Osnovni nedostatak ovog načina dobijanja podataka jeste što se ne može kvantifikovati brzina razlaganja rezidualnog hlora i formiranje DBP u distribucionom sistemu. Sa druge strane, prednost modela koji se zasnivaju na merenju koncentracije THM duž distribucionog sistema ogleda se u tome što su koncentracije THM i HAA bliske onima kojima su ljudi zapravo izloženi iz vode sa česme. Međutim, tu postoji poteškoća da se odredi vreme zadržavanja vode u distribucionom sistemu koja predstavlja ograničenje za razvijanje modela iz ovih podataka (*Rodriguez i sar., 2000*).

Literaturni podaci ukazuju na to da su u prošlosti za dobijanje modela za predviđanje koncentracije THM i HAA korišćena oba ova pristupa i da je većina ovih modela empirijska (*Urano i sar., 1983; Amy i sar., 1987; Rodriguez i sar., 2000, Sohn i sar., 2004*). U tabeli 15 predstavljeni su različiti modeli izvedeni iz podataka dobijenih i u laboratorijskim uslovima i na realnim postrojenjima za tretman vode za piće. Pregled ovih modela ukazuje na to da su rezultati predviđanja daleko pouzdaniji za modele razvijene iz laboratorijskih testova. Ovo je u najvećoj meri posledica nemogućnosti procenjivanja tačnog vremena zadržavanja vode u pojedinim delovima distribucionog sistema, kada se podaci dobijaju u merenjima na terenu.

Takođe je veoma teško predvideti koncentracije DBP u distribucionom sistemu iz podataka dobijenih u laboratorijskim uslovima zbog nemogućnosti predviđanja uticaja materijala od kojeg su cevi izrađene kao i biofilma. Modeli zasnovani na merenjima u distribucionom sistemu često su, dakle limitirani na primenu za specifičan sistem iz kojeg su podaci i dobijeni (*Rodriguez i sar., 2000*).

Iz podataka u tabeli 15 vidi se da su u pojedinim modelima kao surogat parametri za koncentraciju prekursora THM i HAA uzeti samo vrednost DOC/TOC (*Urano., 1983; Amy i sar., 1998*) ili UV apsorbanacija na 254 nm (*Zhu, 1995; Rathbun, 1996*). Međutim, jasno je da se parametar definisan kao proizvod sadržaja DOC (mg/l) i UV₂₅₄ apsorbanacije (cm⁻¹) može mnogo bolje korelirati sa sadržajem THM i HAA, nego svaki od ovih parametara pojedinačno.

U poslednje vreme se uviđa da je neophodno povezati specifične modele sa njihovom realnom primenom (*Sohn i sar., 2004*). Na primer, neki modeli kao što su modeli koji predviđaju sadržaj THM i HAA u koaguliranoj vodi ne obuhvataju uticaj temperature vode (*Amy, 1998, tabela 15*).

Isti autori su, takođe razvili nekoliko modela za sirovu vodu, ali je njihova primena na tretiranu vodu ograničena zbog promena u sadržaju POM. Iz tabele 15 se može videti da su modeli razvijeni za sirovu, netretiranu vodu, najčešće izvedeni primenom metodom multiple regresije i imaju sledeći oblik:

$$\text{THM}_s = k(\text{DOC})^a(\text{Br}^-)^b(\text{T})^c(\text{Cl}_2)^d(\text{pH})^e(t)^f \quad (23)$$

gde su nezavisne promenljive DOC, Br⁻, T, Cl₂, pH i t rastvoreni organski ugljenik (mg/l), koncentracija bromidnih jona (µg/l), temperatura vode (°C), koncentraciju hlora (mg/l), pH vrednost pri hlorisanju i kontaktno vreme (h), respektivno, dok su *a*, *b*, *c*, *d*, *e* i *f* empirijske konstante.

Prednost navedenih modela leži u fleksibilnosti i mogućnosti šire primene. Ovi modeli mogu biti primenjeni na vode različitog kvaliteta (različit sadržaj DOC, Br⁻ i dr.) pri različitim radnim uslovima (pH, doza Cl₂ i temperatura).

Najveće ograničenje modela razvijениh iz eksperimenata sa sirovom vodom jeste njihova slaba primenljivost na tretiranu vodu, dok se modeli dobijeni iz eksperimenata sa koagulisanom vodom ne mogu primeniti na postrojenjima i u distribucionim sistemima, jer pH vrednost i temperatura nisu uzete u obzir (*Sohn i sar., 2004*).

Tabela 15. Modeli za predviđanje koncentracije THM i HAA (preuzeto iz *Rodriguez i sar., 2000; Sohn i sar., 2004; Chowdhury i sar., 2009*)

Literatura	Model	r ²	Matriks
<i>Urano i sar., 1983</i>	$TTHM = 8,2 \cdot 10^{-4} (\text{pH}-2,8)(\text{TOC})(\text{Cl}_2)^{0,25} (t)^{0,36}$	NP	Sirova voda
<i>Amy i sar., 1987</i>	$TTHM^* = 0,0031(\text{TOC} \cdot \text{UV})^{0,440} (\text{Cl}_2)^{0,409} (t)^{0,265} (T)^{1,06} (\text{pH}-2,6)^{0,715} (\text{Br}^- + 1)^{0,036}$	0,90	Sirova voda
<i>Lou i Chiang, 1994</i>	$TTHM = (TTHM_0) + 7,01(\text{pH}-2,3)^{0,11} (\text{NVTOC})^{1,06} (t)^{0,748} (\text{Cl}_2)^{0,764} \beta$	NP	Voda iz distribucionog sistema (Tajvan)
<i>Ibarluzea i sar., 1994</i>	$\text{CHCl}_3 = 10,8 + 0,04 (\text{Flu}) + 1,16(\text{pH}) + 0,12(T) + 1,81(C_0)$	0,82	Postrojenje za tretman vode za piće (San Sebastian, Španija)
<i>Zhu, 1995</i>	$TTHM = 0,42(\text{UV})^{0,482} (\text{Cl}_2)^{0,339} (\text{Br}^-)^{0,023} (T)^{0,617} (\text{pH})^{1,609} (t)^{0,261}$	0,70	Sirova voda
<i>Zhu, 1995</i>	$TTHM = 0,283(\text{DOC} \cdot \text{UV})^{0,421} (\text{Cl}_2)^{0,145} (\text{Br}^-)^{0,041} (T)^{0,614} (\text{pH})^{1,606} (t)^{0,261}$	0,81	Sirova voda
<i>Rathbun, 1996</i>	$TTHM = 14,6(\text{pH}-3,8)^{1,01} (\text{Cl}_2)^{0,206} (\text{UV})^{0,849} (t)^{0,306}$	0,98	Sirova voda
<i>Chang i sar., 1996</i>	$TTHM = 12,7(\text{TOC})^{0,291} (t)^{0,271} (\text{Cl}_2)^{-0,072}$	0,94	Sirova voda
<i>Garcia-Villanova i sar., 1997</i>	$\text{Ln}(\text{CHCl}_3) = 0,81 + 0,63Y + 6,02 \cdot 10^{-4} (T)^3 - 2,41(T)^4 + 0,029(\text{pH})^2 + \alpha + \varepsilon$	0,86	Voda iz distribucionog sistema (Salamanka, Španija)
<i>Amy i sar., 1998</i>	$TTHM = 10^{-1,385} (\text{DOC})^{1,098} (\text{Cl}_2)^{0,152} (\text{Br}^-)^{0,068} (T)^{0,609} (\text{pH})^{1,601} (t)^{0,263}$	0,90	Sirova voda
<i>Uyak i sar., 2007</i>	$TTHM = 10^{-0,038} * (\text{Cl}_2)^{0,654} * (\text{pH})^{1,322} * (t)^{0,174} * (\text{SUVA})^{0,712}$	NR	Sirova voda
<i>Amy i sar., 1998</i>	$TTHM = 23,9(\text{DOC} \cdot \text{UVA})^{0,403} (\text{Cl}_2)^{0,22} (\text{Br}^-)^{0,141} (t)^{0,264}$	0,87	Koagulisana voda
<i>Amy i sar., 1998</i>	$\text{HAA6} = 9,98(\text{DOC})^{0,935} (\text{Cl}_2)^{0,443} (\text{Br}^-)^{-0,031} (T)^{0,387} (\text{pH})^{-0,655} (t)^{0,178}$	0,87	Sirova voda
<i>Amy i sar., 1998</i>	$\text{HAA6} = 171,4(\text{UV})^{0,584} (\text{Cl}_2)^{0,398} (\text{Br}^-)^{-0,091} (T)^{0,396} (\text{pH})^{-0,645} (t)^{0,178}$	0,80	Sirova voda
<i>Amy i sar., 1998</i>	$\text{HAA6} = 101,2(\text{DOC} \cdot \text{UV})^{0,452} (\text{Cl}_2)^{0,194} (\text{Br}^-)^{-0,0698} (T)^{0,346} (\text{pH})^{-0,623} (t)^{0,180}$	0,85	Sirova voda
<i>Serodes i sar., 2003</i>	$\text{HAA6} = -8,202 + 4,869(\text{TOC}) + 1,053(\text{Cl}_2) + 0,364(t)$	0,92	Sirova voda
<i>Uyak i sar., 2007</i>	$\text{HAA6} = 10^{0,874} * (\text{Cl}_2)^{0,351} * (\text{pH})^{-1,248} * (t)^{0,172} * (\text{SUVA})^{-0,469}$	NR	Sirova voda
<i>Amy i sar., 1998</i>	$\text{HAA6} = 30,7(\text{DOC} \cdot \text{UVA})^{0,302} (\text{Cl}_2)^{0,541} (\text{Br}^-)^{-0,012} (t)^{0,161}$	0,92	Koagulisana voda

NP – vrednost nije poznata (nije data od strane autora)

* u µmol/l

Nomenklatura:

TTHM – ukupni trihalometani (µg/l); TTHM₀ – TTHM tretirane vode pre hlorisanja (µg/l); CHCl₃ – hloroform (µg/l); HAA6 – grupa od šest halosirćetnih kiselina (µg/l) UV – UV apsorbanacija na 254 nm (cm⁻¹); SUVA – specifična UV apsorbanacija; TOC – ukupni organski ugljenik (mg/l); NVTOC – neisparljivi TOC (mg/l); DOC – rastvoreni organski ugljenik (mg/l); Br⁻ – koncentracija bromidnih jona (µg/l); T – temperatura vode (°C); Cl₂ – koncentracija doziranog hlora (mg/l); t – kontaktno vreme (h); α – parametar koji se odnosi na lokaciju na kojoj se CHCl₃ predviđa; ε – slučajna greška.

Modeli za predviđanje sadržaja THM i HAA izvedeni iz podataka dobijenih u realnim uslovima na postrojenju za tretman vode za piće ili iz distribucionih sistema, pored parametara kvaliteta (DOC, UV, Br⁻), moraju uzeti u obzir i druge parametre procesa i distribucionog sistema, kao što je npr. stepen disperzije vode u distribucionom sistemu (*Lou i Chiang, 1994*).

Iz svega navedenog može se zaključiti da bez obzira na određena ograničenja, modeli za predviđanje formiranja THM i HAA u tretiranoj vodi mogu biti od velike koristi i doprineti značajnoj uštedi u vremenu i materijalnim sredstvima. Neophodno je pri razvijanju modela uzeti u obzir sve relevantne parametre kvaliteta vode, primenjenih tretmana i distribucione mreže.

5. EKSPERIMENTALNI DEO

5.1. PLAN EKSPERIMENTA

Efekti primene ozona, ozon/vodonik-peroksida i hipohloritana na promenu sadržaja prirodnih organskih materija (POM) nakon procesa koagulacije, flokulacije i adsorpcije, ispitivani su na podzemnoj vodi sa teritorije srednjeg Banata, iz vodonosnog sloja sa dubine od 40-80 m i 100-150 m, koja se koristi za vodosnabdevanje grada Zrenjanina. U pitanju je podzemna voda iz arteske izdani formirane u plioceno-pleistocnim sedimentima (*Milosavljević, 1997; Nikić i Vidović, 2007*).

Prvo je vršena karakterizacija sirove podzemne vode sa aspekta sadržaja i karakteristika POM i arsena (As). Određivanje sadržaja i karakteristika POM vršeno je praćenjem sledećih parametara u sirovoj vodi: rastvoreni organskih ugljenik (DOC), biodegradabilni rastvoreni organski ugljenik (BDOC), permanganatni broj (PB), UV₂₅₄ apsorbcija, specifična UV apsorbcija (SUVA), potencijal formiranja trihalometana (PFTHM) i potencijal formiranja halosirćetnih kiselina (PFHAA). Takođe, u cilju detaljne karakterizacije POM primenjena je metoda frakcionisanja na XAD smolama, o čemu će više reči biti u *poglavljju 5.2.2*. Karakterizacija arsena u sirovoj vodi vršena je frakcionisanjem na ENVI-18 i LC-SAX smolama (*poglavlje 5.2.3*).

Kako bi se ispitao uticaj ozona, ozon/vodonik-peroksida (O₃/H₂O₂) i hipohlorita na sadržaj POM i oksidacionih nusproizvoda nakon koagulacije, flokulacije i adsorpcije, ekperimenti su izvođeni u laboratorijskim uslovima i na poluindustrijskom istraživačkom (pilot) postrojenju. U laboratorijskim uslovima je vršena optimizacija procesa koagulacije i flokulacije i odabir koagulanata i njihovih doza koje će biti ispitivane na pilot postrojenju. Nakon laboratorijskih testova, na poluindustrijskom postrojenju su vršena ispitivanja uticaja ozona i ozon/vodonik-peroksida na efikasnost procesa koagulacije i flokulacije u smanjenju sadržaja POM i oksidacionih nusproizvoda. Takođe, ispitani su i efekti centralne ozonizacije i filtracije na granulovanom aktivnom uglju (GAU). Uticaj hipohlorita na na promenu sadržaja trihalometana (THM) i halosirćetnih kiselina (HAA), nakon procesa koagulacije, flokulacije i adsorpcije na GAU, praćen je u laboratorijskim uslovima, na vodi dobijenoj nakon odabranih tretmana na pilot postrojenju. Statističkom obradom podataka dobijenih hlorisanjem vode u laboratorijskim uslovima, razvijene su empirijske zavisnosti na osnovu kojih je moguće predvideti sadržaj trihalometana i halosirćetnih kiselina u sirovoj i tretiranoj vodi, na osnovu poznavanja karakteristika vode i uslova hlorisanja.

Odabir koagulacionog sredstva i optimizacija procesa koagulacije i flokulacije vršena je u laboratorijskim uslovima primenom standardnog JAR testa (*poglavlje 5.1.1*). Ispitivanja su vršena primenom različitih doza (0,1-2,0 mmol/l) koagulanata na bazi gvožđa (gvožđe(III)-hlorid, FeCl₃) i aluminijuma (polialuminijum-hlorid, PACl), kao i njihove kombinacije (FeCl₃/PACl). Praćenjem promene sadržaja DOC i ukupnog arsena u vodi pre i nakon koagulacije izvršen je odabir uslova koagulacije koji će detaljnije biti ispitivani na pilot postrojenju. Detaljnija ispitivanja uticaja odabranih koagulanata na sadržaj POM i arsena vršena su određivanjem sadržaja DOC, BDOC, UV₂₅₄ apsorbcija, SUVA, PFTHM, PFHAA, kao i frakcionisanjem POM primenom XAD smola i arsena na ENVI-18 i LC-SAX smolama.

Nakon optimizacije procesa koagulacije i flokulacije u laboratorijskim uslovima, određivanje efikasnosti ovih procesa u realnijim uslovima vršeno je na pilot postrojenju

kapaciteta 2 m³/h (*poglavlje 5.1.2.*). Na pilot postrojenju tretman vode obuhvatao je sledeće postupke: aeracija; oksidacioni predtretman predozonizacijom ili primenom ozon/vodonik-peroksida; koagulacija i flokulacija sa i bez dodatka zeolita i recirkulacije flokulacionog mulja; taloženje i filtracija; centralna ozonizaciju i završna obrada primenom granulovanog aktivnog uglja. Pored koagulacije i flokulacije na pilot postrojenju je vršeno ispitivanje uticaja ozona i ozon/vodonik-peroksida na promenu sadržaja i osobina POM i oksidacionih nusproizvoda, kao i arsena. Ispitan je uticaj različitih doza ozona i ozon/vodonik-peroksida u predtretmanu na efikasnost procesa koagulacije i flokulacije primenom različitih doza koagulanata (FeCl₃ i FeCl₃/PACl). Takođe, praćena je i efikasnost sistema ozon/GAU na promenu sadržaja POM i oksidacionih nusproizvoda. Praćenje promena sadržaja POM pre i nakon pojedinih faza u tretmanu vršena su određivanjem vrednosti DOC, UV₂₅₄ apsorpcije, SUVA, PB, PFTHM, PFHAA i sadržaja aldehida.

Ispitivanje uticaja hipohlorita na sadržaj oksidacionih nusproizvoda (trihalometana i halosirćetnih kiselina) vršeno je u laboratorijskim uslovima simulacijom procesa dezinfekcije (*poglavlje 5.1.3.*) i praćenjem formiranja ovih jedinjenja nakon pojedinih faza u tretmanu vode za piće na pilot postrojenju.

Na osnovu podataka dobijenih hlorisanjem sirove i vode nakon pojedinih faza u odabranim tretmanima na pilot postrojenju, statističkom obradom podataka razvijene su empirijske zavisnosti koje omogućavaju predviđanje sadržaja THM i HAA u vodi (*poglavlje 5.1.4.*).

5.1.1. Optimizacija procesa koagulacije i flokulacije u laboratorijskim uslovima

U laboratorijskim uslovima, primenom standardnog JAR testa, ispitana je efikasnost uklanjanja POM i ukupnog arsena iz podzemne vode, procesom koagulacije primenom FeCl₃ i PACl pojedinačno i u kombinaciji.

JAR testovi su izvođeni na aparatu *JAR-test FC6S VELP scientifica*. U čaše od 800 ml odmereno je po 600 ml ispitivane vode i doziran je koagulant. Koagulacija je izvršena uz brzo mešanje od 120 o/min u toku 2 min, nakon čega je vršena flokulacija pri sporom mešanju od 30 o/min u toku 30 minuta. Po završetku mešanja vršeno je bistrenje tokom 60 minuta, nakon čega je voda iznad taloga sifonirana. Voda je dalje filtrirana kroz Guč B1 i analizirana na sadržaj DOC i ukupnog arsena.

U toku ove serije eksperimenata kao koagulanti su korišćeni: 4% rastvor gvožđe(III)-hlorida (FeCl₃ x 6H₂O) pri dozama 18-300 mg FeCl₃/l (0,1-2,0 mmol/l), 1% rastvor polialuminijum-hlorida (Bopak[®]; Al_n(OH)_mCl_{3(n-m)}) pri dozama 3-50 mg Al/l (0,1-2,0 mmol/l). PACl je specijalni bazni aluminijum-hlorid. Komercijalni naziv vrste PACl koja je korišćena u ovom radu je BOPAC[®] (Hem. formula: Al_n(OH)_mCl_{3(n-m)}; pH = 3,8-4,2; sadržaj Al = 10±0,5%; sadržaj Al₂O₃ = 18,9±1,0%; sadržaj Cl = 6,2±0,5%; Spec. masa = 1,3±0,05).

U tabeli 16 prikazane su doze koagulanata, kao i način doziranja tokom laboratorijskih ispitivanja.

Kombinovanje PACl i FeCl₃ vršeno je na dva načina:

1. prvo je doziran PACl, a zatim FeCl₃ (*PACl - FeCl₃*)
2. prvo je doziran FeCl₃, a nakon toga PACl (*FeCl₃ - PACl*)

Tabela 16. Primenjene doze koagulanata i način doziranja

Način doziranja	Primenjene doze koagulanata	
	FeCl ₃ (mg FeCl ₃ /l)	PACl (mg Al/l)
Pojedinačni koagulanati		
FeCl ₃	18; 30; 60; 120; 180; 300 (0.1 – 2 mmol/l)	-
PACl	-	3; 5; 10; 20; 30; 50 (0.1 – 2 mmol/l)
Kombinacija koagulanata		
<i>PACl- FeCl₃</i>		
PACl (20) - FeCl ₃ *	3; 5; 10; 20; 30	20
PACl (30) - FeCl ₃ *	3; 5; 10; 20; 30	30
<i>FeCl₃- PACl</i>		
FeCl ₃ - PACl (20)*	3; 5; 10; 20; 30	20
FeCl ₃ - PACl (30)*	3; 5; 10; 20; 30	30

* Brojevi u zagradi odnose se na sadržaj Al u mg/l

Za oba načina doziranja vršene su po dve serije JAR testova koje su obuhvatale različite doze aluminijuma od 20 mg Al/l i 30 mg Al/l. Svaka od ovih doza aluminijuma kombinovana je sa različitim dozama FeCl₃ (3; 5; 10; 20; 30 mg FeCl₃/l). Flokulant Magnaflok LT26 doziran je u koncentraciji od 0,2 mg/l. Ispitivanja su sprovedena pri pH = 7,0 ± 0,2.

5.1.2. Fizičko-hemijski tretmani vode za piće na poluindustrijskom postrojenju

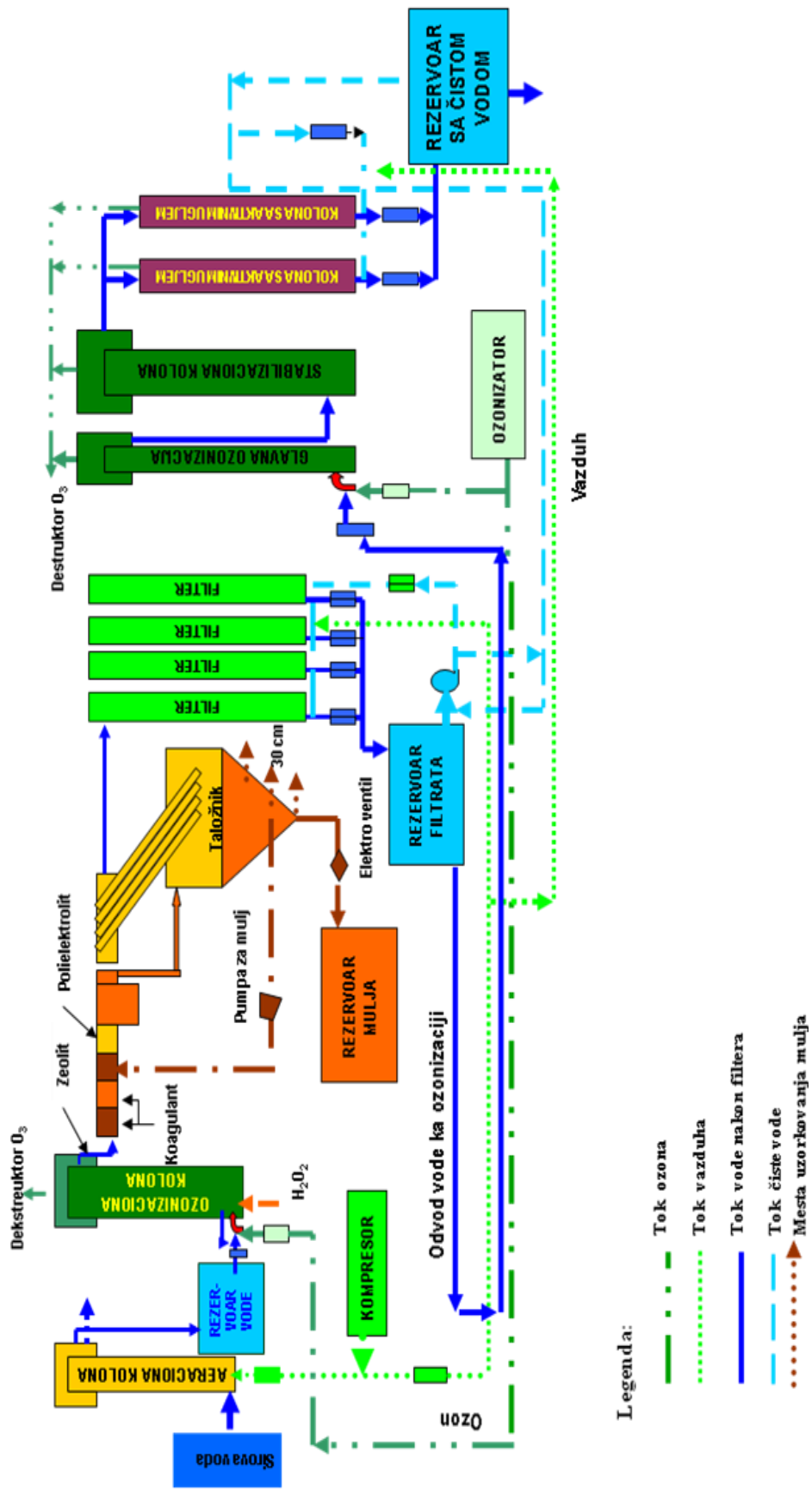
5.1.2.1. Opis poluindustrijskog postrojenja za tretman vode za piće

Pilot postrojenje koncipirano je tako da omogućava kombinovanje različitih faza i podfaza procesa, kako bi se moglo ispitati više tretmana u pripremi vode za piće (slika 6).

Na osnovu tako koncipiranog procesa, priprema vode na pilot postrojenju sastojala se od sledećih postupaka:

- I faza obrade: (1) prethodna obrada vode aeracijom; (2) oksidacioni predtretman predozonizacijom ili primenom ozon/vodonik-peroksida (O₃/H₂O₂); (3) uklanjanje dela prirodnih organskih materija i arsena iz vode koagulacijom i flokulacijom sa i bez dodatka zeolita i recirkulacije flokulacionog mulja; (4) separacija flokula i zeolita iz vode taloženjem; (5) separacija flokula i zeolita iz vode filtracijom;
- II faza obrade: (1) oksidaciona degradacija dela POM i modifikacija preostalih POM u vodi ozonizacijom i (2) uklanjanje modifikovanih POM adsorpcijom i biološkom razgradnjom na granulovanom aktivnom uglju (GAU).

Aeracija. Izvođena je u koloni za aeraciju visine radnog prostora 5 m i prečnika 29 cm. Vreme zadržavanja vode u koloni je iznosilo 10 minuta. Potrebna količina komprimovanog vazduha za aeraciju bila je 3 m³/h. Voda je nakon aeracije išla u rezervoar dimenzija 10 × 0,15 m, visina vodenog stuba iznosila je 1 m sa slobodnim prostorom iznad vode 20%. Iz rezervoara je voda dalje usmerena ka koloni za predozonizaciju.



Slika 6. Šema poluindustrijskog istraživačkog postrojenja

Predozonizacija i oksidacija sa O_3/H_2O_2 . Oksidacioni predtretman je vršen u ozonizacionoj koloni (slika 6) visine 5 m i prečnika 13 cm. Proizvodnja ozona vršena je ozonizatorom ARGENTOX (kapaciteta 20 g/h) iz vazduha. Ozon je u vodu uveden pri dnu kolone odgovarajućim injektorom. Kada je kao oksidacioni predtretman primenjivan O_3/H_2O_2 proces, vodonik-peroksid je uveden pri dnu ozonizacione kolone, iz posebnog suda za doziranje, zapremine 0,043 m³. Voda je takođe, uvedena pri dnu kolone. Ukupno vreme zadržavanja u koloni iznosilo je 1,56 min. Tretirana voda je iz predozonizacione kolone odvođena pri vrhu kolone na dalji tretman koagulacijom i flokulacijom. Uzorci vode nakon procesa predozonizacije uzimani su na vrhu kolone preko slavine za uzorkovanje. Neizreagovani ozon, tzv. *off-ozon*, je sa vrha predozonizacione kolone odvođen u destruktor ozona prečnika 31,5 cm, čija je visina komore za prihvat kondenzata bila 0,4 m, a visina komore sa aktivnim ugljem 1,0 m.

Koagulacija, flokulacija, doziranje zeolita i recirkulacija flokulacionog mulja. Faza uklanjanja POM i arsena iz vode izvođena je u četiri podfaze: (1) dodavanje koagulant; (2) dodavanje zeolita; (3) recirkulacija flokulacionog mulja i (4) dodavanje flokulanta. Prve dve podfaze izvođene su u jednom sudu, dok su se druge dve podfaze izvođile u zasebnim sudovima. Sudovi su se nalazili u direktnoj hidrauličkoj vezi (slika 6).

Voda je iz kolone za oksidacioni predtretman uvedena u prvi sud (koagulator) u koji je simultano dodavan zeolit. Ukupna zapremina dela za koagulaciju iznosila je 0,045 m³ sa vremenom zadržavanja 1,35 min. Neposredno pre komore za koagulaciju, u cevovod pomoću dozir-pumpe, uveden je rastvor koagulanata ($FeCl_3$ ili $FeCl_3/PACl$) koji je predhodno pripreman u odgovarajućem sudu. Doziranje zeolita je vršeno simultano sa koagulantima.

Nakon koagulacije i kontakta sa zeolitom u vodu je dodavan flokulacioni mulj. Radna zapremina suda za recirkulaciju flokulacionog mulja bila je 0,18 m³. Recirkulacija flokulacionog mulja vršena je iz lamelnog taložnika sa visine od 30 cm od dna taložnika.

Nakon recirkulacije flokulacionog mulja u sledećoj komori je dodavan flokulant. Zapremina flokulacionog dela iznosila je 0,045 m³, sa vremenom zadržavanja 12 min. Dodavanje flokulacionog sredstva vršeno je neposredno pre faze flokulacije. Iz komore za kontakt sa flokulantom, voda je prelazila u komoru za tretman flokulacijom (zapremine 0,4 m³) koji je izvođen sporim mešanjem (20-100 o/min) u cilju obezbeđivanja uslova za rast flokula. Nakon flokulacije vršeno je bistrenje vode u lamelnom taložniku.

Bistrenje vode taloženjem. Izvođeno je u lamelnom taložniku sa prelivnom komorom kapaciteta 0,6 m³ i vremenom zadržavanja od oko 100 min. Ovim procesom separacije izvršeno je uklanjanje najvećeg dela flokula i zeolita. U zoni izbistravanja, iznad ulazne i raspodelne zone postavljen je set od četiri lamele ukupne površine 3 m², koje su gradile međuprostore u kojima se obavljala separacija flokula. Lamele su postavljene pod nagibom od 55°. Zapremina dela za istaloženi mulj bila je 0,3 m³. Izbistrena voda je prihvatana na prelivu lamela i odvođena je na filtraciju, kako bi se uklonila preostala mutnoća vode. Mulj istaložen na lamelama se pomerao ka dnu lamela, odvajao od njih i padao na dno taložnika. Ispod ulazne i raspodelne zone nalazila se zona taloženja i ugušćivanja mulja koja je imala izgled konusa. Deo mulja je sa visine taložnika od 30 cm recirkulisan u fazu koagulacije i flokulacije.

Bistrenje vode filtracijom. Nakon bistrenja sedimentacijom, preostale flokule su iz vode uklanjane filtracijom preko četiri gravitaciona filtra (jedan jednomedijumski i tri dvomedijumska filtra) prečnika 0,4 m i visine 3,5 m. Visina vodenog stuba iznad filtracionog sloja bila je 1,5 m.

Kod jednomedijumskog filtera, čija je dubina filterskog sloja bila 120 cm, filterska ispunjena bila je kvarcni pesak granulacije 0,7-1,2 mm (F_1).

Dvomedijumski filteri (F₂, F₃ i F₄) imali su ispunu od antracita granulacije 1,6-2,5 mm i kvarcnog peska granulacije 0,7-1,2 mm. Odnos dubine sloja antracita i peska kod filtera F₂ bio je 40 cm/80 cm, a kod F₃ 60 cm/60 cm i F₄ 80 cm/40 cm.

Tokom procesa bistrenja voda je kroz filtere propuštana pri površinskim brzinama filtracije od 5-6 m³ m⁻² h⁻¹.

Nakon filtracije voda je sakupljana u rezervoar zapremine 525 m³, odakle je odvođena na centralnu ozonizaciju. Uzorkovanje vode nakon bistrenja filtracijom vršeno je preko slavina za uzorkovanje koje su se nalazile na dnu filtera.

Ozonizacija vode nakon koagulacije. Centralna ozonizacija vršena je nakon prve faze obrade vode (aeracija, koagulacija i flokulacija sa ili bez oksidacionog predtretmana, recirkulacije flokulacionog mulja i adsorpcije na zeolitu, sedimentacija i filtracija). Ozonizacija vode vršena je u koloni visine 5 m i prečnika 22,5 cm, nakon čega je voda odvođena u stabilizacionu kolonu visine 5 m i prečnika 25 cm. Uzorci vode uzimani su preko slavine za uzorkovanje na izlazu iz ozonizacione kolone. Voda je nakon ovog procesa filtrirana preko filtera sa granulovanim aktivnim ugljem.

Filtracija preko granulovanog aktivnog uglja. Ispitivanje uticaja adsorpcije na granulovanom aktivnom uglju na uklanjanje POM iz ozonirane koagulisane vode vršeno je na dve paralelno vezane kolone, visine 2,50 m i prečnika 27 cm. Kolone su bile napunjene sa dve vrste granulovanih aktivnih ugljeva, Norit Row 0,8 Supra (visina uglja u koloni bila je 2,19 m) i K-81/B (visina uglja u koloni bila je 2,33 m), čije su karakteristike predstavljene u tabeli 17.

Tabela 17. Karakteristike ispitivanih granulovanih aktivnih ugljeva

Karakteristike	Jedinica mere	Norit Row 0,8 Supra	Trayal K-81/B
Jodni broj	mg/g	1000	1150-1250
Adsorpcija fenola	%	6,0	6,0-6,5
Melasn broj	mg/g	350	
Specifična površina BET	m ² /g		1200
Ukupna zapremina pora	cm ³ /g	1,2	0,8-1,0
Zapremina mikro pora	cm ³ /g		0,45-0,50
Srednji prečnik zrna	mm		0,9-1,1
Ball pan hardness	%	97	96-99
Nasipna masa	kg/m ³	403	420-460

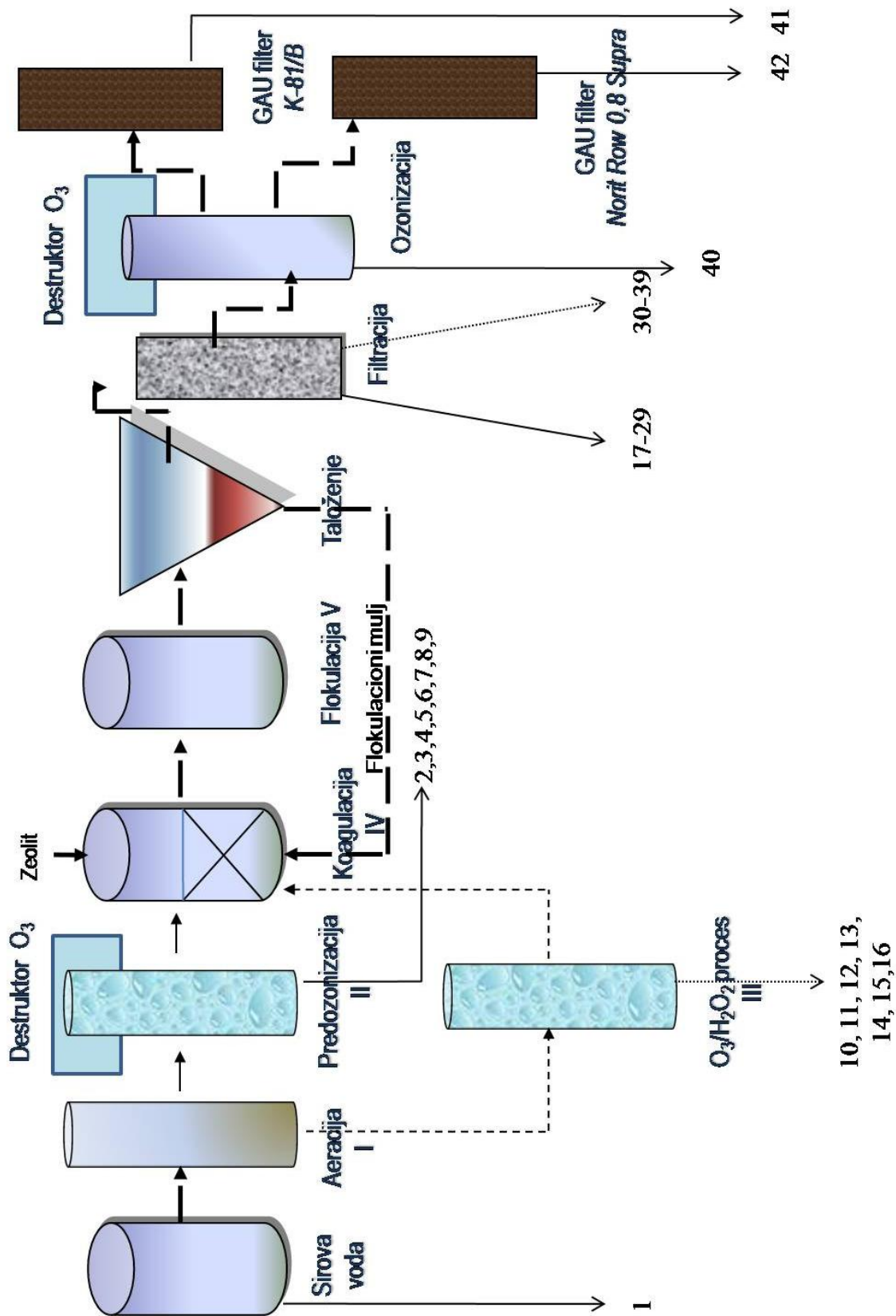
Mase granulovanog aktivnog uglja u kolonama su iznosile 58,5 kg za K-81/B i 50,4 kg za Norit Row 0,8 Supra.

Voda je nakon GAU filtera sakupljana u rezervoar čiste vode. Uzorci vode nakon ovog tretmana uzimani su na dnu filtera preko slavine za uzorkovanje.

5.1.2.2. Plan istraživanja na poluindustrijskom postrojenju

Plan istraživanja sa mestima uzorkivanja na pilot postrojenju predstavljen je na slici 7, a u tabeli 18 date su oznake uzoraka nakon odgovarajućih pojedinačnih i kombinovanih tretmana. Plan istraživanja na pilot postrojenju pripreme vode za piće iz podzemne vode predviđao je ispitivanje:

- (1) efikasnosti procesa koagulacije i flokulacije,
- (2) uticaja procesa predozonizacije na efikasnost procesa koagulacije i flokulacije,
- (3) uticaja O₃/H₂O₂ procesa na efikasnost procesa koagulacije i flokulacije,
- (4) efikasnosti kombinovanog procesa ozonizacije i GAU filtracije.



Slika 7. Plan istraživanja na poluindustrijskom postrojenju sa mestima uzorkovanja

Tabela 18. Oznake uzoraka nakon odgovarajućih pojedinačnih i kombinovanih tretmana na pilot postrojenju

1.	Sirova voda	22.	I + II (5,4 g O ₃ /m ³) + IV (100 g FeCl ₃ /m ³ , flokulacioni mulj) + V (A110 0,2 g/m ³)
2.	I + II (0,9 g O ₃ /m ³ ; 0,1 mg O ₃ /mg DOC)	23.	I + II (6,4 g O ₃ /m ³) + IV (100 g FeCl ₃ /m ³ , flokulacioni mulj) + V (A110 0,2 g/m ³)
3.	I + II (2,2 g O ₃ /m ³ ; 0,2 mg O ₃ /mg DOC)	24.	I + II (6,6 g O ₃ /m ³) + IV (100 g FeCl ₃ /m ³ , flokulacioni mulj) + V (A110 0,2 g/m ³)
4.	I + II (3,1 g O ₃ /m ³ ; 0,3 mg O ₃ /mg DOC)	25.	I + IV (30 g FeCl ₃ /m ³ i 30 g Al/m ³ (PACl)) + V (Magnaflok LT27 0,2 g/m ³), flokulacioni mulj, zeolit
5.	I + II (4,3 g O ₃ /m ³ ; 0,4 mg O ₃ /mg DOC)	26.	I + II (3,0 g O ₃ /m ³) + IV (30 g FeCl ₃ /m ³ i 30 g Al/m ³ (PACl), flokulacioni mulj, zeolit) + V (Magnaflok LT27 0,2 g/m ³)
6.	I + II (4,4 g O ₃ /m ³ ; 0,5 mg O ₃ /mg DOC)	27.	I + II (3,1 g O ₃ /m ³) + IV (30 g FeCl ₃ /m ³ i 30 g Al/m ³ (PACl), flokulacioni mulj, zeolit) + V (Magnaflok LT27 0,2 g/m ³)
7.	I + II (5,4 g O ₃ /m ³ ; 0,6 mg O ₃ /mg DOC)	28.	I + II (3,6 g O ₃ /m ³) + IV (30 g FeCl ₃ /m ³ i 30 g Al/m ³ (PACl), flokulacioni mulj, zeolit) + V (Magnaflok LT27 0,2 g/m ³)
8.	I + II (6,4 g O ₃ /m ³ ; 0,8 mg O ₃ /mg DOC)	29.	I + II (4,3 g O ₃ /m ³) + IV (30 g FeCl ₃ /m ³ i 30 g Al/m ³ (PACl), flokulacioni mulj, zeolit) + V (Magnaflok LT27 0,2 g/m ³)
9.	I + II (6,6 g O ₃ /m ³ ; 0,9 mg O ₃ /mg DOC)	30.	I + III (2,0 g O ₃ /m ³ ; H ₂ O ₂ : O ₃ = 1:2) + IV (200 g FeCl ₃ /m ³) + V (A110 0,2 g/m ³)
10.	I + III (2,0 g O ₃ /m ³ ; 0,2 mg O ₃ /mg DOC); H ₂ O ₂ : O ₃ = 1:2	31.	I + III (2,2 g O ₃ /m ³ ; H ₂ O ₂ : O ₃ = 1:2) + IV (200 g FeCl ₃ /m ³) + V (A110 0,2 g/m ³)
11.	I + III (2,2 g O ₃ /m ³ ; 0,3 mg O ₃ /mg DOC); H ₂ O ₂ : O ₃ = 1:2	32.	I + III (2,7 g O ₃ /m ³ ; H ₂ O ₂ : O ₃ = 1:1) + IV (200 g FeCl ₃ /m ³) + V (A110 0,2 g/m ³)
12.	I + III (2,7 g O ₃ /m ³ ; 0,3 mg O ₃ /mg DOC); H ₂ O ₂ : O ₃ = 1:1	33.	I + III (2,2 g O ₃ /m ³ ; H ₂ O ₂ : O ₃ = 2:1) + IV (200 g FeCl ₃ /m ³) + V (A110 0,2 g/m ³)
13.	I + III (2,2 g O ₃ /m ³ ; 0,3 mg O ₃ /mg DOC); H ₂ O ₂ : O ₃ = 2:1	34.	I + III (2,9 g O ₃ /m ³ ; H ₂ O ₂ : O ₃ = 2:1) + IV (200 g FeCl ₃ /m ³) + V (A110 0,2 g/m ³)
14.	I + III (3,4 g O ₃ /m ³ ; 0,4 mg O ₃ /mg DOC); H ₂ O ₂ : O ₃ = 1:1	35.	I + III (3,6 g O ₃ /m ³ ; H ₂ O ₂ : O ₃ = 1:1) + IV (30 g FeCl ₃ /m ³ i 30 g Al/m ³ (PACl), flokulacioni mulj, zeolit) + V (Magnaflok LT27 0,2 g/m ³)
15.	I + III (2,9 g O ₃ /m ³ ; 0,4 mg O ₃ /mg DOC); H ₂ O ₂ : O ₃ = 2:1	36.	I + III (3,3 g O ₃ /m ³ ; H ₂ O ₂ : O ₃ = 1:1) + IV (30 g FeCl ₃ /m ³ i 30 g Al/m ³ (PACl), flokulacioni mulj, zeolit) + V (Magnaflok LT27 0,2 g/m ³)
16.	I + III (4,3 g O ₃ /m ³ ; 0,5 mg O ₃ /mg DOC); H ₂ O ₂ : O ₃ = 1:1	37.	I + III (4,3 g O ₃ /m ³ ; H ₂ O ₂ : O ₃ = 1:1) + IV (30 g FeCl ₃ /m ³ i 30 g Al/m ³ (PACl), flokulacioni mulj, zeolit) + V (Magnaflok LT27 0,2 g/m ³)
17.	IV (200 g FeCl ₃ /m ³) + V (A110 0,5 g/m ³)	38.	I + III (3,6 g O ₃ /m ³ ; H ₂ O ₂ : O ₃ = 1:1) + IV (20 g FeCl ₃ /m ³ i 20 g Al/m ³ (PACl), flokulacioni mulj, zeolit) + V (Magnaflok LT27 0,2 g/m ³)
18.	I + II (0,9 g O ₃ /m ³) + IV (200 g FeCl ₃ /m ³) + V (A110 0,5 g/m ³)	39.	I + III (4,2 g O ₃ /m ³ ; H ₂ O ₂ : O ₃ = 1:1) + IV (20 g FeCl ₃ /m ³ i 20 g Al/m ³ (PACl), flokulacioni mulj, zeolit) + V (Magnaflok LT27 0,2 g/m ³)
19.	I + II (2,2 g O ₃ /m ³) + IV (200 g FeCl ₃ /m ³) + V (A110 0,5 g/m ³)	40.	Nakon centralne ozonizacije (0,5-2,0 g O ₃ /m ³)
20.	I + II (4,3 g O ₃ /m ³) + IV (200 g FeCl ₃ /m ³) + V (A110 0,5 g/m ³)	41.	Nakon GAU K-81/B (GAU I)
21.	I + II (4,4 g O ₃ /m ³) + IV (200 g FeCl ₃ /m ³) + V (A110 0,5 g/m ³)	42.	Nakon GAU Norit Row 0,8 Supra (GAU II)

Koagulacija i flokulacija

Ispitivanje efekata procesa koagulacije i flokulacije na promenu sadržaja POM i arsena vršeno je primenom dve vrste koagulanata, pri dozama dobijenim optimizacijom u laboratorijskim istraživanjima.

Kao koagulanti primenjeni su (1) FeCl_3 , pri dozama $100 \text{ g FeCl}_3/\text{m}^3$ i $200 \text{ g FeCl}_3/\text{m}^3$ i (2) kombinacija koagulanata FeCl_3 i polialuminijum-hlorid (PACl), pri dozama $30 \text{ g FeCl}_3/\text{m}^3 / 30 \text{ g Al}/\text{m}^3$ (PACl) i $20 \text{ g FeCl}_3/\text{m}^3 / 20 \text{ g Al}/\text{m}^3$ (PACl).

U procesu flokulacije uz FeCl_3 , kao koagulant, primenjen je polielektrolit A110 ($0,2-0,5 \text{ g}/\text{m}^3$), dok je uz kombinaciju koagulanata ($\text{FeCl}_3/\text{PACl}$) primenjen flokulant Magnaflok LT 27 ($0,2 \text{ g}/\text{m}^3$). Oba flokulanta pripadaju vrsti anjonskih polielektrolita velike molekulske mase (10^4-10^6 Da).

Primena recirkulacije flokulacionog mulja u procesu koagulacije i flokulacije. U laboratorijskim uslovima je vršeno ispitivanje karakteristika flokulacionog mulja iz tri dela taložnika: sa dna i sa 30 cm i 70 cm od dna taložnika. Pri tome je utvrđeno da flokulacioni mulj sa visine od 30 cm pokazuje najbolje rezultate u poboljšanju efikasnosti procesa koagulacije i flokulacije. Prosečan sadržaj suspendovanih materija u tom flokulacionom mulju iznosio je $1,37 \text{ g}/\text{l}$. Recirkulacija flokulacionog mulja vršena je kada je koagulacija vršena sa $100 \text{ g FeCl}_3/\text{m}^3$ i to pri brzini od $0,08 \text{ m}^3/\text{h}$. Doziranje flokulacionog mulja pri ovim uslovima koagulacije primenjeno je u cilju poboljšanja efikasnosti procesa koagulacije i flokulacije, s obzirom da je doza od $100 \text{ g FeCl}_3/\text{m}^3$ daleko niža od optimalne doze ($180 \text{ g FeCl}_3/\text{m}^3$) dobijene u laboratorijskim uslovima. Takođe, kada je koagulacija vršena kombinacijom koagulanata $\text{FeCl}_3/\text{PACl}$ vršena je recirkulacija flokulacionog mulja i to pri brzini od $0,06 \text{ m}^3/\text{h}$.

Primena zeolita u procesu koagulacije i flokulacije. Zeolit je dodavan kao pomoćno sredstvo u procesu koagulacije i flokulacije sa kombinacijom koagulanata $\text{FeCl}_3/\text{PACl}$, u cilju unapređenja procesa flokulacije ("otežavanja" flokula). Primenjena doza zeolita bila je $10 \text{ g}/\text{m}^3$.

Predozonizacija i koagulacija vode

Na pilot postrojenju je ispitan uticaj primene različitih doza ozona u predtretmanu na efikasnost procesa koagulacije i flokulacije sa dve vrste koagulanata (FeCl_3 i $\text{FeCl}_3/\text{PACl}$) u smanjenju sadržaja POM i arsena. Takođe, u cilju ispitivanja efekata procesa ozonizacije na sadržaj prirodnih organskih materija i oksidacionih nusproizvoda, na pilot postrojenju je vršeno uzorkovanje i analiza vode nakon kolone za predozonizaciju.

Ispitivanje uticaja predozonizacije na efikasnost koagulacije i flokulacije sa FeCl_3 je vršeno kombinovanjem različitih doza ozona u predozonizaciji ($0,1-0,5 \text{ mg O}_3/\text{mg DOC}$) sa procesom koagulacije sa $200 \text{ g FeCl}_3/\text{m}^3$ (slika 7, uzorci 18-21; tabela 19). Veće doze ozona ($0,6-0,9 \text{ mg O}_3/\text{mg DOC}$) primenjene su u predtretmanu kada je u koagulaciji korišćena niža doza od $100 \text{ g FeCl}_3/\text{m}^3$, pri čemu je primenjivana i recirkulacija flokulacionog mulja (slika 7, uzorci 22-24; tabela 19).

Tabela 19. Primenjene doze ozona i FeCl₃

Doza ozona mg O ₃ /mg DOC	Doza FeCl ₃ (g FeCl ₃ /m ³)
0,1	200
0,2	200
0,4	200
0,5	200
0,6	100
0,8	100
0,9	100

Efikasnost kombinovanog procesa predozonizacije i koagulacije sa kombinacijom koagulanata FeCl₃/PACl (slika 7, uzorci 26-29), ispitana je pri dozama ozona i koagulanata datim u tabeli 20.

Tabela 20. Primenjene doze ozona, FeCl₃ i PACl

Doza ozona mg O ₃ /mg DOC	Doza FeCl ₃ (g FeCl ₃ /m ³)	Doza PACl (g Al/m ³)
0,1	30	30
0,2	30	30
0,3	30	30
0,4	30	30
0,5	30	30

U ispitivanim tretmanima uz proces koagulacije je pored dva koagulanata dodavan i zeolit (10 g/m³), a vršena je i recirkulacija flokulacionog mulja.

O₃/H₂O₂ proces i koagulacija vode

Kao drugi oksidacioni predtretman, na pilot postrojenju je ispitan uticaj primene O₃/H₂O₂ procesa u predtretmanu na efikasnost procesa koagulacije i flokulacije sa dve vrste koagulanata (FeCl₃ i FeCl₃/PACl) u smanjenju sadržaja POM.

Uticaj O₃/H₂O₂ procesa kao predtretmana na efikasnost procesa koagulacije i flokulacije sa FeCl₃ (slika 7, uzorci 30-34) ispitan je pri primeni različitih doza oksidacionog sredstva prikazanim u tabeli 21 uz dozu koagulanata od 200 g FeCl₃/m³.

Tabela 21. Primenjene doze O₃/H₂O₂ i FeCl₃

Doza ozona mg O ₃ /mg DOC	H ₂ O ₂ : O ₃	Doza FeCl ₃ (g FeCl ₃ /m ³)
0,2	1:2	200
0,3	1:2	200
0,3	1:1	200
0,3	2:1	200
0,4	2:1	200

Mogućnosti poboljšanja efikasnosti procesa koagulacije sa kombinacijom koagulanata primenom O₃/H₂O₂ procesa ispitivana je primenom doza od 0,3-0,5 mg O₃/mg DOC pri različitim H₂O₂/O₃ odnosima (tabela 22), uz naknadnu koagulaciju sa 30 g FeCl₃/m³ / 30 g Al/m³ (PACl) (slika 7, uzorci 35-37). Takođe, najveće doze oksidacionog sredstva od 0,4 mg O₃/mg DOC (H₂O₂:O₃ = 1:1) i 0,5 mg O₃/mg DOC (H₂O₂:O₃ = 1:1) kombinovane su sa manjom dozom koagulanata 20 g FeCl₃/m³ / 20 g Al/m³ (PACl) (slika 7, uzorci 38 i 39).

Tabela 22. Primenjene doze O₃/H₂O₂, FeCl₃ i PACl

Doza ozona mg O ₃ /mg DOC	H ₂ O ₂ : O ₃	Doza FeCl ₃ (g FeCl ₃ /m ³)	Doza PACl (g Al/m ³)
0,3	1:1	30	30
0,4	1:1	30	30
0,4	1:1	20	20
0,5	1:1	30	30
0,5	1:1	20	20

U procesu koagulacije sa FeCl₃/PACl vršeno je dodavanje zeolita (10 g/m³) i recirkulacija flokulacionog mulja.

Filtracija ozonirane koagulisane vode preko granulovanog aktivnog uglja

Kroz kolone sa ispunom od granulovanog aktivnog uglja je propuštana ozonirana voda (0,5-2,0 g O₃/m³) nakon I faze obrade pri brzinama filtracije 0,60 m³/h za GAU K-81/B i 0,25-0,60 m³/h za GAU Norit Row 0,8 Supra.

Površinska brzina filtracije ozonirane vode preko GAU filtera sa ispunom K-81/B (GAU I) iznosila je 10,5 m³/m² h, pri specifičnom hidrauličkom opterećenju od 4,5 m³/m³h i vremenu zadržavanja u koloni (eng. *empty bed contact time*, EBCT) od 13 min.

Površinska brzina filtracije ozonirane vode preko GAU filtera sa ispunom Norit Row 0,8 Supra (GAU II) iznosila je 4,4-10,5 m³/m² h, pri specifičnom hidrauličkom opterećenju od 2,0-4,8 m³/m³h i EBCT od 13 - 30 min. Na početku rada filtera, do obrađenih 7304 BV vode površinska brzina filtracije bila je 10,5 m³/m² h, specifično hidrauličko opterećenje je iznosilo 4,8 m³/m³h, a EBCT 13 min. Radi poboljšanja efikasnosti filtera vreme zadržavanja je zatim produženo na 19 min, uz specifično opterećenje od 3,2 m³/m³h i na ovaj način je obrađeno narednih 256 BV vode. Zatim je vreme zadržavanja još više produženo, pa je narednih 5592 BV obrađeno pri EBCT od 30 min i specifičnom opterećenju od 2,0 m³/m³h. Ostatak vode obrađivan je variranjem vremena zadržavanja od 13-15 min, pri brzinama filtracije od 8,8-10,5 m³/m² h i hidrauličkom vremenu zadržavanja od 4,0-4,8 m³/m³h.

5.1.3. Određivanje efekata kombinovanih fizičko-hemijskih procesa na formiranje dezinfekcionih nusprodukata u simuliranim uslovima dezinfekcije

5.1.3.1. Određivanje potrebe za hlorom

Potreba vode za hlorom nakon prve i druge faze obrade određivana je na osnovu standardne DPD (N,N-Dietil-p-fenilendiamin) procedure (APHA, 1998).

U 10-20 infuzijskih boca odmereno je po 500 ml ispitivane vode, a zatim je u svaku bocu doziran određen alikvot (0,05-5 ml) pripremljenog dozirnog rastvora hipohlorita (1 mg Cl₂/ml), tako da krajnja koncentracija aktivnog hlora bude u opsegu od 0,1-10 mg Cl₂/l. Nakon doziranja boce su ostavljene da stoje u mraku 30 minuta, na sobnoj temperaturi (21°C).

Sadržaj slobodnog i vezanog hlora određivani su volumetrijski titracijom sa standardnim rastvorom fero-amonijum-sulfata (FAS) očitavanjem vrednosti A, B, C i N:

Očitavanje	NCl ₃ odsutan	NCl ₃ prisutan
A	slobodan hlor	slobodan hlor
B-A	monohloramin	monohloramin (NH ₂ Cl)
C-B	dihloramin	dihloramin (NHCl ₂) + 1/2 NCl ₃
N		slobodan hlor + 1/2 NCl ₃
2(N-A)		NCl ₃
C-N		NHCl ₂

Slobodni hlor se dobija direktnim očitavanjem (vrednost **A**) utroška standardnog rastvora FAS nakon titracije (100 ml uzorka i predhodno pomešanih 5 ml fosfatnog pufera i 5 ml rastvora N,N-Dietil-p-fenilendiamina, DPD). Monohloramin je određivan iz iste probe uz dodatak 0,5 mg KI produžavanjem titracije dok se rastvor ne obezboji (očitanje vrednosti **B**). Dihloramin je određivan iz istog rastvora nakon 2 minuta stajanja, titracijom do obezbojenja (očitanje vrednosti **C**). Azot-trihlorid je određen titracijom sa FAS-om iz posebne probe dobijene mešanjem 100 ml uzorka u koji je dodat kristalić KI i unapred pripremljena smeša DPD rastvora i fosfatnog pufera (očitanje vrednosti **N**). Na osnovu grafički predstavljenih kriva zavisnosti slobodnog hlora od količine hlora doziranog u vodu, određene su potrebe za hlorom vode nakon različitih tretmana (na osnovu „tačke prevoja“).

5.1.3.2. Potrošnja aktivnog hlora i formiranje trihalometana i halosirćetnih kiselina u procesu dezinfekcije

Efekti primene različitih kombinovanih fizičko-hemijskih procesa (I i II faza obrade) na potrošnju aktivnog hlora i formiranje dezinfekcionih nusproizvoda (trihalometana i halosirćetnih kiselina) određeni su u simuliranim uslovima procesa dezinfekcije vode, odnosno, hlorisanjem sa rastvorom hipohlorita u višku od 0,5 mg Cl₂/l u odnosu na određenu potrebu za hlorom uzoraka vode.

Tokom eksperimenta ispitivan je uticaj dve različite tehnološke linije na formiranje dezinfekcionih nusproizvoda u simuliranim uslovima dezinfekcije:

- predozonizacija (3,0 g O₃/m³), koagulacija kombinacijom koagulanata (30 g FeCl₃/m³ i 30 g Al/m³ (PACl)), flokulacija (Magnaflok LT27 0,2 g/m³), recirkulacija flokulacionog mulja (60 l/h), Zeolit (10 g/m³), filtracija na peščano/antracitnom filteru (I faza obrade), filtracija na GAU *Norit Row 0,8 Supra* (II faza obrade) (tretman 26, tabela 17).
- O₃/H₂O₂ proces (3,3 g O₃/m³, 3,4 g H₂O₂/m³), koagulacija kombinacijom koagulanata (30 g FeCl₃/m³ i 30 g Al/m³ (PACl)), flokulacija (Magnaflok LT27 0,2 g/m³), recirkulacija flokulacionog mulja (60 l/h), Zeolit (10 g/m³), filtracija na peščano/antracitnom filteru (I faza obrade), filtracija na GAU *Norit Row 0,8 Supra* (II faza obrade) (tretman 36, tabela 17).

Primenjene koncentracije aktivnog hlora za dezinfekciju vode nakon I faze obrade kretale su se u opsegu od 2,8-3,5 mg Cl₂/l. U vodu nakon II faze obrade, koja je nakon I faze, obuhvatala filtraciju na GAU *Norit Row 0,8 Supra*, dozirano je 2,0-2,1 mg Cl₂/l.

Određivanje potrošnje aktivnog hlora i formiranja trihalometana i halosirćetnih kiselina pri simuliranim uslovima dezinfekcije vode, vršeno je tako što je u boci od 5 l uzet odgovarajući uzorak vode i doziran je rastvor hipohlorita tako da njegova krajnja

koncentracija bude 0,5 mg Cl₂/l u višku u odnosu na određenu potrebu za hlorom ispitivane vode. Nakon doziranja rastvora hipohlorita iz boce je uzet uzorak vode i u njemu je određena koncentracija ativnog hlora. Boca je zatim ostavljena da stoji u mraku i iz nje je periodično (tokom 48 h) uziman uzorak vode u kome je određivana rezidualna koncentracija hlora, koncentracija vezanog hlora (monohloramina, dihloramina i trihloramina) i koncentracija formiranih trihalometana (hloroforma, bromdihlormetana, dibromhlormetana i bromoforma) i halosirćetnih kiselina (monohlorsirćetna kiselina, monobromsirćetna kiselina, dihlorsirćetna kiselina, trihlorsirćetna kiselina, bromhlorsirćetna kiselina, dibromsirćetna kiselina).

Koncentracija rezidualnog slobodnog i vezanog hlora određena je prema standardnoj DPD metodi (APHA, 1998).

U uzorku vode u kom je određivana koncentracija formiranih trihalometana, reakcija je prekidana dodatkom 0,5 ml 10% rastvora natrijum-sulfita na 250 ml uzetog uzorka. Uzorak je zatim nakon dodatka internog standarda 1,1,1-trihloretana u koncentraciji od 2,4 µg/l i ekstrakcije sa 1 ml n-pentana (APHA, 1998), analiziran gasnom hromatografijom na aparatu Agilent 6890N sa µECD detektorom.

U uzorku vode u kom je određivana koncentracija formiranih halosirćetnih kiselina, reakcija je prekidana dodatkom 0,2 ml 5% rastvora amonijum-hlorida na 45 ml uzetog uzorka. Uzorak je zatim nakon pripreme prema EPA 552.2 metodi (USEPA, 1995), analiziran gasnom hromatografijom na aparatu Agilent 6890N, sa µECD detektorom.

5.1.4. Predviđanje sadržaja trihalometana i halosirćetnih kiselina u vodi primenom empirijskih modela

U cilju određivanja kinetike formiranja THM i HAA, vršeno je hlorisanje sirove podzemne vode sa teritorije srednjeg Banata. Primenjene su doze hlora od 30 mg Cl₂/l i 40 mg Cl₂/l, što čini 50% i 100%, više hlora u odnosu na potrebu ove vode za hlorom (20 mg Cl₂/l), respektivno. Svaki eksperiment je trajao 7 dana (168 h). Tokom ovog perioda merena je promena sadržaja THM (hloroforma, bromdihlormetana, dibromhlormetana i bromoforma) i HAA6 (monohlorsirćetna kiselina, monobromsirćetna kiselina, dihlorsirćetna kiselina, trihlorsirćetna kiselina, bromhlorsirćetna kiselina, dibromsirćetna kiselina) u vodi, kao i koncentracija rezidualnog hlora pri sledećim reakcionim vremenima:

0; 10 min (0,17 h); 20 min (0,33 h); 40 min (0,67 h); 80 min (1,33 h); 2 h; 4 h; 24 h; 48 h; 96 h i 168 h

Svaki uzorak (za pojedine vremenske intervale) postavljen je u posebnu infuzijsku bocu od 600 ml da bi se izbegao gubitak THM i HAA uzorkovanjem, do kojeg bi moglo doći da je hlorisanje vode izvršeno u jednoj velikoj boci. Boce su ostavljene da stoje na tamnom mestu, na sobnoj temperaturi (21 °C).

Poznato je da pored doze hlora i vremena reakcije POM i hlora na kinetiku formiranja THM i HAA utiče i pH vrednost. Zbog toga je pored različitih doza hlora, ispitan je i uticaj različitih pH vrednosti: 6,5; 7,0; 7,5; 8,0 i 8,5.

Izmerene vrednosti THM i HAA poredene su sa vrednostima dobijenim na osnovu empirijskih modela razvijenih od strane USEPA, prema sledećim jednačinama (Amy i sar., 1987 i Amy i sar., 1998):

$$TTHM = 0,0031(TOC*UV)^{0,440}(Cl_2)^{0,409}(t)^{0,265}(T)^{1,06}(pH-2,6)^{0,715}(Br^-+1)^{0,036} \quad (24)$$

$$\text{HAA6} = 101,2(\text{TOC} \cdot \text{UV})^{0,452} (\text{Cl}_2)^{0,194} (\text{Br}^-)^{-0,0698} (\text{T})^{0,346} (\text{pH})^{-0,623} (\text{t})^{0,180} \quad (25)$$

Gde su: TTHM – ukupni trihalometani ($\mu\text{mol/l}$); HAA6 – grupa od šest halosirćetnih kiselina ($\mu\text{g/l}$); UV – UV apsorbcija na 254 nm (cm^{-1}); TOC – ukupni organski ugljenik (mg/l); Br^- - koncentracija bromidnih jona ($\mu\text{g/l}$); T – temperatura vode ($^{\circ}\text{C}$); Cl_2 – koncentracija doziranog hlora (mg/l); t – vreme kontakta (h);

Takođe, dobijene vrednosti THM i HAA poređene su sa vrednostima dobijenim na osnovu empirijskih modela, novije generacije, koji su razvili *Uyak i sar. (2007)*:

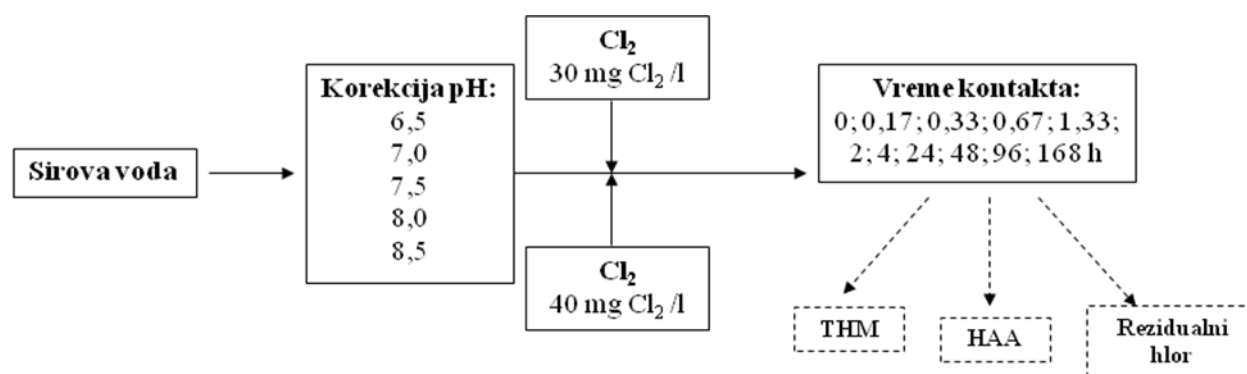
$$\text{TTHM} = 10^{-0,038} * (\text{Cl}_2)^{0,654} * (\text{pH})^{1,322} * (\text{t})^{0,174} * (\text{SUVA})^{0,712} \quad (26)$$

$$\text{HAA6} = 10^{0,874} * (\text{Cl}_2)^{0,351} * (\text{pH})^{-1,248} * (\text{t})^{0,172} * (\text{SUVA})^{-0,469} \quad (27)$$

Gde su: TTHM – ukupni trihalometani ($\mu\text{g/l}$); HAA6 – grupa od šest halosirćetnih kiselina ($\mu\text{g/l}$); SUVA – specifična UV apsorbcija ($\text{l mg}^{-1}\text{m}^{-1}$); Cl_2 – koncentracija doziranog hlora (mg/l); pH – pH vrednost; t – vreme kontakta (h);

Slaganje predviđenih i izmerenih vrednosti THM i HAA poređeno je na osnovu kriterijuma preporučenih od strane *Yoon i sar. (2004)*. Prema ovim autorima idealno slaganje predviđenih koncentracija THM i HAA primenom empirijskih modela, sa izmerenim koncentracijama ovih jedinjenja postignuto je kada su vrednosti koeficijenta korelacije i nagiba prave linearne korelacije jednake 1, a vrednost odsečka jednaka 0.

Na slici 8 dat je šematski prikaz eksperimenta na osnovu čijih je rezultata vršeno predviđanje sadržaja trihalometana i halosirćetnih kiselina u vodi primenom empirijskih modela.



Slika 8. Šematski prikaz eksperimenta (Cl_2 – doza hlora; THM – trihalometani; HAA – halosirćetne kiseline)

U uzorku vode u kom je određivana koncentracija formiranih trihalometana, reakcija je prekidana nakon određenog vremenskog perioda dodatkom 0,5 ml 10% rastvora natrijum-sulfita na 250 ml uzetog uzorka. Uzorak je zatim nakon dodatka internog standarda 1,1,1-trihloretana u koncentraciji od 2,4 $\mu\text{g/l}$ i ekstrakcije sa 1 ml n-pentana (APHA, 1998), analiziran gasnom hromatografijom na aparatu Agilent 6890N, sa μECD detektorom.

U uzorku vode u kom je određivana koncentracija formiranih halosirćetnih kiselina, reakcija je prekidana dodatkom 0,2 ml 5% rastvora amonijum-hlorida na 45 ml uzetog uzorka. Uzorak je zatim nakon pripreme prema EPA 552.2 metodi (USEPA, 1995), analiziran gasnom hromatografijom na aparatu Agilent 6890N, sa μECD detektorom.

Određivanje rezidualne koncentracije hlora u uzorcima vode, nakon određenog vremena kontakta, vršeno je prema standardnoj DPD metodi (APHA, 1998).

5.2. TEHNIKA RADA

5.2.1. Određivanje sadržaja POM

Sadržaj prirodnih organskih materija (POM) određen je na osnovu utroška KMnO_4 (permanganatni broj, PB), UV apsorpcije na 254 nm (UV_{254}), sadržaja rastvorenog organskog ugljenika (DOC), kao i sadržaja biodegradabilnog rastvorenog organskog ugljenika (BDOC).

Sadržaj rastvorenog organskog ugljenika (DOC) u vodi je određen na aparatu Elementar LiquiTOCII nakon filtracije uzorka vode preko 0,45 μm membranskog filtera.

Sadržaj POM u sirovoj i tretiranoj vodi određen je preko utroška kalijumpermanganata (**permanganatni broj**) potrebnog za oksidaciju organskih materija. Postupak je rađen po standardnoj proceduri u kiselj sredini (*Škunca-Milovanović i sar., 1990*).

Procedura za određivanje sadržaja **BDOC** je zasnovana na primeni bakterija prema proceduri datoj u literaturi (*Joret i Levi, 1986; Joret i sar., 1991*).

Sadržaj organskih materija koje apsorbuju UV zračenje na 254 nm (**UV_{254} apsorpcija**) određivan je merenjem na UV spektrofotometru UNICAM SP600, prema standardnoj proceduri (APHA, 1998).

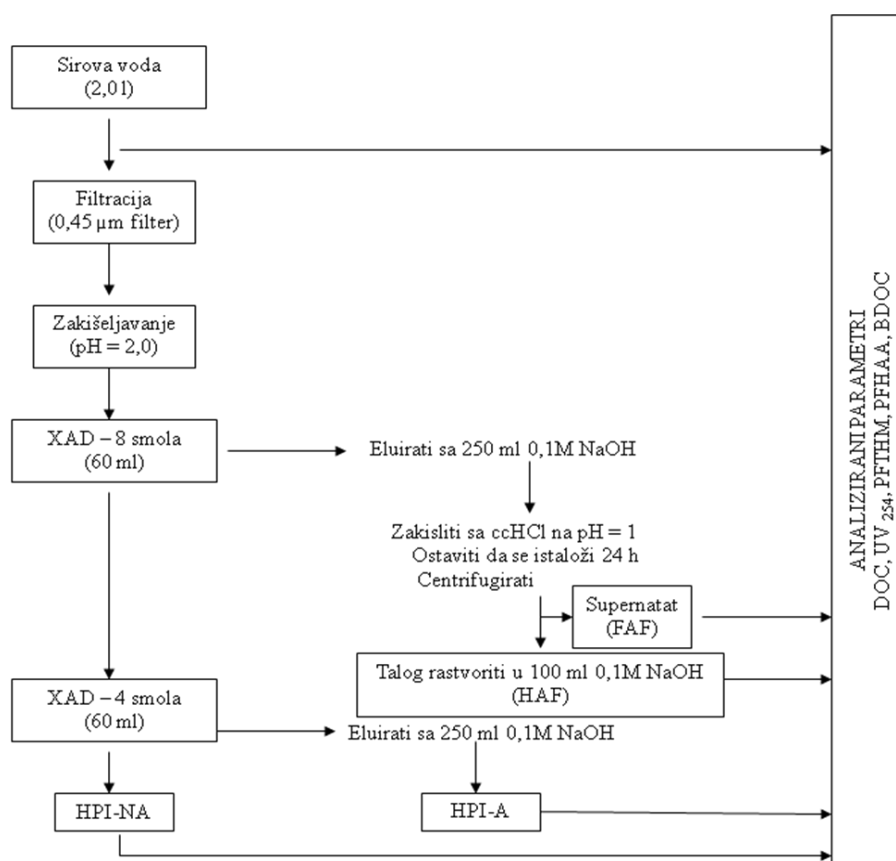
Vrednost specifične UV apsorpcije (**SUVA**) računata je prema izrazu:

$$SUVA = \frac{UV_{254} (cm^{-1}) \times 100}{DOC (mg / l)}$$

5.2.2. Karakterizacija POM frakcionisanjem

Određivanje osobina i sastava POM prisutnih u podzemnoj vodi sa teritorije srednjeg Banata iz vodonosnog sloja sa dubine od 40-80 m i 100-150 m, vršeno je primenom frakcionisanja na kolonama sa ispunom od XAD smola prema metodi datoj u *Goslan i sar. (2002)*. Na slici 9 je dat šematski prikaz procedure frakcionisanja.

2 l sirove vode je nakon filtracije (0,45 μm filter) i zakišeljavanja na pH 2 (ccHCl), propušteno kroz kolonu sa ispunom od XAD-8 smole. Eluiranje adsorbovanih materija sa XAD-8 smole vršeno je sa 250 ml 0,1M NaOH, nakon čega je eluat zakišeljjen do pH 1 (ccHCl), ostavljen da se istaloži, i nakon 24 sata centrifugiran. Supernatant predstavlja frakcija fulvinske kiseline (FAF). Dobijeni talog nakon centrifugiranja rastvoren je u 100 ml 0,1M NaOH (HAF- frakcija huminske kiseline). Voda je nakon propuštanje kroz XAD-8 smolu propuštena kroz XAD-4 smolu. Eluiranjem sa 250 ml 0,1M NaOH dobijena je hidrofilna kisela frakcija (HPI-A). Frakcija koja zaostaje nakon propuštanja vode kroz smole je nekisela hidrofilna frakcija (HPI-NA).



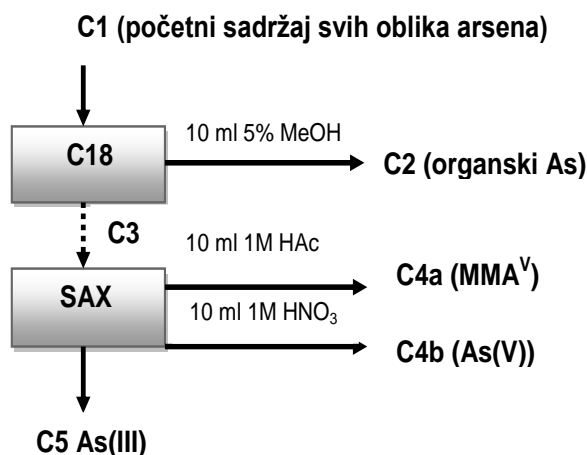
Slika 9. Šematski prikaz procedure frakcionisanja (FAF- fulvinske kiseline, HAF- huminske kiseline, HPI-A- hidrofilne kiseline, HPI-NA- hidrofilna nekisela frakcija)

U svakoj frakciji praćeni su sledeći parametri: sadržaj rastvorenog organskog ugljenika (DOC), UV_{254} apsorbancija, potencijal formiranje trihalometana (PFTHM), potencijal formiranje halosirćetnih kiselina (PFHAA) i biodegradabilni rastvoreni organski ugljenik (BDOC). Odstupanja ukupnih vrednosti merenih parametara dobijenih na osnovu merenja i onih dobijenih računskim putem u vidu zbira koncentracija određenih frakcija merenih nakon frakcionisanja, nalaze se u prihvatljivim granicama greške određivanja ($\pm 5\%$).

5.2.3. Određivanje sadržaja i karakterizacija arsena frakcionisanjem

Karakterizacija oblika arsena u uzorcima vode (sirove i tretirane vode, prethodno filtrirane preko membranskog filtera od $0,45 \mu\text{m}$), vršena je metodom čvrsto-tečne ekstrakcije (eng. *Solid-Phase Extraction*, SPE) pri $\text{pH}=5,6$, primenom *Visiprep SPE Vacuum Manifold*-a.

Za specijaciju su, prema metodi Yu *et al.*, (2003), primenjene smole ENVI-18 (nepolarna) i LC-SAX (jaka anjonska) proizvođača *Supelco*. Kolone sa navedenim smolama su kondicionirane propuštanjem dva puta po 5 ml metanola, a zatim tri puta po 5 ml dejonizovane vode. Nakon toga vršeno je propuštanje uzorka vode brzinom 1 ml/min. Uzorak je prvo propuštano kroz ENVI-18 smolu, a zatim kroz LC-SAX smolu, prema priloženoj šemi (slika 10). Smola ENVI-18 je eluirana sa 5% metanolom, a smola LC-SAX prvo sa 1M CH_3COOH , a zatim sa 1M HNO_3 .



Slika 10. Šema specijacije oblika arsena

Eluiranjem smole ENVI-18 dobijena je frakcija koja sadrži organski vezan arsen, a dvostrukim eluiranjem LC-SAX smole dobijene su frakcije koje sadrže monometilarsenat (MMA^{V}) odnosno, As(V) . U vodi nakon propuštanja kroz LC-SAX smolu (filtrat), zaostaje As(III) . Potrebno je naglasiti da se odstupanja vrednosti za ukupan sadržaj arsena u vodi dobijenih na osnovu merenja i onih dobijenih računskim putem u vidu zbira koncentracija određenih frakcija merenih nakon specijacije, nalaze u prihvatljivim granicama greške određivanja ($\pm 5\%$), a najverovatnije su posledica nemogućnosti potpunog eluiranja određenih oblika arsena adsorbovanih na smolama.

Ukupan sadržaj arsena u sirovoj i tretiranoj vodi, kao i njegovih oblika (As(III) , As(V) i organski vezanog As) nakon izvršene specijacije, određen je primenom atomske apsorpcione spektrofotometrije (AAS) metodom grafitne peći na aparatu Perkin Elmer AAnalyst 700. Praktična granica kvantitacije (PQL) primenjene metode za arsen je iznosila $0,5 \mu\text{g As/l}$.

5.2.4. Određivanje potencijala formiranja trihalometana

Potencijal formiranja trihalometana (hloroforma, PFH; bromdihlormetana, PFBDHM; dibromhlormetana, PFDBHM i bromoforma, PFB) određen je u uzorcima vode, nakon sedam dana od dodavanja hlora, primenom tečno-tečne ekstrakcije n-pentanom, pri pH 7 (APHA, 1998). Za analizu je korišten gasni hromatograf sa μECD detektorom, AGILENT 6890N, uz primenu kolone DB-608 (30 m x 0,25 mm x 0,25 μm). Uslovi hromatografisanja su: početna temperatura 40°C koja je zadržana 5 minuta, nakon čega temperatura raste brzinom od $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ do 70°C (8 min), a zatim brzinom od $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ do 100°C (5 min) i brzinom od $50^{\circ}\text{C}/\text{min}$ do 150°C . Temperatura injektora je 250°C a temperatura detektora 300°C . Kao interni standard upotrebljen je 1,1,1-trihloretan u koncentraciji od $2,4 \mu\text{g/l}$. Detekcioni limit metode (MDL) (na osnovu 7 merenja) za analizirana jedinjenja pri koncentraciji od $0,2 \mu\text{g/l}$ određen je prema standardnoj metodi (APHA, 1998) i iznosi: $0,09 \mu\text{g/l}$ za hloroform; $0,006 \mu\text{g/l}$ za bromdihlormetan; $0,009 \mu\text{g/l}$ za dibromhlormetan i $0,048 \mu\text{g/l}$ za bromoform.

5.2.5. Određivanje potencijala formiranja halosirćetnih kiselina

Potencijal formiranja halosirćetnih kiselina (monohlorosirćetne kiseline, PFMCAA; monobromsirćetne kiseline, PFMBAA; dihlorsirćetne kiseline, PFDCAA; trihlorsirćetne kiseline, PFTCAA, bromhlorsirćetne kiseline, PFBCAA i dibromsirćetne kiseline, PFDBAA) je određen u uzorcima vode, nakon sedam dana od dodavanja hlora, na pH 7 (APHA, 1998). Priprema uzoraka obuhvatala je metilovanje sa 10% H₂SO₄ u metanolu, nakon čega je vršena tačno-tečna ekstrakcija sa MTBE (metil-tercbutiletar) prema EPA 552.2 metodi (USEPA, 1995). Analiza je vršena prema, gasnom hromatografijom na aparatu Agilent 6890N, sa μ ECD detektorom, uz primenu kolone DB-608 (30 m x 0,25 mm x 0,25 μ m) (USEPA, 1995). Uslovi hromatografisanja: početna temperatura kolone od 40°C držana je u toku 10 minuta, a zatim povećana na 60°C brzinom od 1,5°C/min i zadržana 23 minuta. Temperatura injektora je 250°C, a temperatura detektora 290°C. Kao interni standard upotrebljen je 1,2,3-trihlorpropan u MTBE, u koncentraciji 25 μ g/l. MDL (na osnovu 7 merenja) za analizirane halosirćetne kiseline pri koncentraciji od 0,5 μ g/l određen je prema standardnoj metodi (APHA, 1998) i iznosi: za monohlorosirćetnu kiselinu 0,33 μ g/l; za monobromsirćetnu kiselinu 0,13 μ g/l; za dihlorsirćetnu kiselinu 0,56 μ g/l; za trihlorsirćetnu kiselinu 0,04 μ g/l; za bromhlorsirćetnu kiselinu 0,25 μ g/l i za dibromhlorsirćetnu kiselinu 0,05 μ g/l.

5.2.6. Određivanje sadržaja aldehida

Sadržaj aldehida (formaldehida, acetaldehida, glioksala i metilglioksala) u vodi određen je gasnom hromatografijom sa masenom detekcijom na Agilent 7890A GC sa 5975C MSD detektorom nakon derivatizacije u vodenoj sredini sa PFBHA (O-(2,3,4,5,6-pentafluorobenzil) hidroksilamin hidrohlorid) (Glaze i sar., 1989). Uslovi hromatografisanja bili su: kolona HP-5MS (25 m x 0,2 mm x 0,33 μ m); temperatura injektora je 250°C, a temperatura detektora 280°C. Početna temperatura kolone od 50°C držana je u toku 1 minuta, a zatim povećana na 175°C brzinom od 5°/min i zadržana 5 minuta. Brzinom od 2°C/min temperatura je rasla do 210°C i držana 1 minut, a zatim brzinom od 30°C/min podignuta do 280°C i zadržana u toku 0,17 minuta. Praćeni joni za formaldehid su 181, 195 i 161 amu, za acetaldehid 181, 209, 161 amu, za glioksal 181, 161 i 117 amu, a za metilglioksal 181, 117 i 265 amu. Kvantitativno određivanje je vršeno na osnovu intenziteta jona 181 za sve aldehide. Kao interni standard upotrebljen je 1-hlordodekan u koncentraciji od 80 μ g/l, a praćeni joni su 91, 105 i 93 amu. MDL (na osnovu 7 merenja) za praćena jedinjenja pri koncentraciji od 1,0 μ g/l određen je prema standardnoj metodi (APHA, 1998) i iznosi: 0,4 μ g/l za formaldehid; 0,16 μ g/l za acetaldahid; 0,4 μ g/l za glioksal i 0,34 μ g/l za metilglioksal.

5.2.7. Kontrola kvaliteta i tačnost merenja

Kako je kvalitet sirove vode sa aspekta sadržaja POM tokom trajanja ispitivanja varirao u značajnoj meri, vrednosti merenih parametara (DOC, UV₂₅₄ apsorbanacija, PB, PFTHM, PFHAA i sadržaja aldehida) u vodi nakon ispitivanih procesa na pilot postrojenju upoređivani su sa vrednostima izmerenim u sirovoj vodi u periodu kada su procesi praćeni i izraženi su C/C₀ vrednostima. U tabeli 23 data je relativna standardna devijacija C/C₀ vrednosti za pojedinačne procese u ispitivanim tretmanima na pilot postrojenju. U istoj tabeli su date i relativne standardne devijacije određivanja navedenih parametara.

Tabela 23. Relativna standardna devijacija C/C_0 ¹ vrednosti za ispitivane procese

Parametar	Opseg relativne standardne devijacije C/C_0 ¹ vrednosti za ispitivane procese			Relativna standardna devijacija određivanja (RSD)
	Oksidacioni proces	Koag./sed./PF ²	GAU filtracija	
DOC	0,5-8,0%	8,0-28%	9,0-33%	± 2,0%
UV ₂₅₄	2,0-6,0%	4,0-8,0%	8,0-15%	± 2,0%
PB	1,3-2,8%	11-14%	10-13%	± 5,0%
PFTHM	1,5-6,0%	2,0-18%	0,2-11%	± 4,0%
PFHAA	9,0-16%	13-22%	9,0-13%	± 1,4%
Sadržaj aldehida	1,0-19%	5,0-16%	19-34%	± 3,5%

¹ulaz (C_0) - sirova voda

izlaz (C) - voda nakon pojedinih procesa u tretmanu

²koagulacija/sedimentacija/peščano-antracitna filtracija

Radi obezbeđivanja kontrole kvaliteta i otklanjanja smetnji koje mogu nastati u toku rada, sa svakom serijom uzoraka je rađena i slepa proba za odgovarajući parametar. Takođe, uz svaku seriju uzoraka pripremane su i sve tačke kalibracije. Površine pikova internih standarda praćene su kako bi se pratio rad instrumenata (GC/ μ ECD i GC/MSD).

Sve vrednosti ispitivanih parametara (DOC, UV₂₅₄ apsorbanacija, PB, potencijal formiranja pojedinačnih i ukupnih THM i HAA, kao i sadržaj aldehida) date u tabelama u *poglavljima 6.2, 6.3, 6.4* predstavljaju srednje vrednosti pojedinačnih merenja u toku trajanja ispitivanih tretmana (5-14 dana).

5.2.8. Određivanje koncentracije ozona i aktivnog hlora u rastvoru hipohlorita

Količina ozona u ulaznom i izlaznom gasu i u vodi određivana je jodometrijskom metodom (APHA, 1998). Koncentracija ozona u vodi izračunata je direktno na osnovu utroška titracionog sredstva. Transferovana koncentracija ozona računata je na osnovu razlike u sadržaju ozona u ulaznom i izlaznom gasu, pri normalnim uslovima temperature i pritiska (273 K i 101,2 kPa) (APHA, 1998).

$$\text{Doza } O_3 \text{ (mg } O_3/l) = (C_{ul} \cdot V_{ul} - m_{izl}) / V_{vode}$$

gde su :

C_{ul} - koncentracija ozona u ulaznom gasu (mg/NTP 1),

V_{ul} - zapremina ozona koja je prošla kroz reaktor računata pri NTP uslovima (1)

m_{izl} - masa ozona u izlaznom gasu računata direktno iz utroška titracionog sredstva

($m_{izl} = 24 \cdot C_i \cdot V_i$; gde je C_i koncentracija titracionog sredstva, a V_i utrošak titracionog sredstva)

V_{vode} - zapremina vode (l)

Određivanje sadržaja aktivnog hlora u koncentrovanom rastvoru natrijum-hipohlorita vršeno je prema standardnoj proceduri jodometrijskom metodom (APHA, 1998). Od koncentrovanog rastvora (70-95 mg Cl_2/ml) pravi se odgovarajuća razblaženja i dozirana u ispitivanu vodu.

5.2.9. Određivanje ostalih hemijskih parametara

Mutnoća je određivana je nefelometrijski, prema standardnom formazin polimeru (*Škunca-Milosavljević i sar., 1990*), na instrumentu *Hanna* model HI 93703.

pH vrednost je određivana na instrumentu WTW InoLab pH.

Elektroprovodljivost vode merena je pomoću terenskog konduktometra *Hanna* model HI 933000.

Alkalitet vode (p- i m- alkalitet) je određen volumetrijski prema standardnoj metodi (*APHA, 1998*).

Koncentracija **bromidnih jona** u vodi određivana je primenom jonske hromatografije na aparatu *DIONEX ICS 3000*, prema *USEPA* metodama 300.1, 317 i 326 (*USEPA, 1997, 2000b, 2002*), pri sledećim uslovima:

kolone:	Ion Pac AS18 Analytical (4x250 mm) Ion Pac AG 18 Guard (4x250 mm)
eluent:	20-40 mM KOH
izvor eluenta:	ICS-3000 sa CR-ATC
protok:	1.0 ml/min
temperatura:	30 ⁰ C
zapremina:	75µl
detekcija:	konduktometrijski supresor, ASRS ULTRA, 4 mm Auto Suppression Recycle Mode
pritisak:	2500 psi
vreme analize:	30 min

Detekcioni limit metode za bromidni jon je 0,01 mg/l.

6. REZULTATI I DISKUSIJA

6.1. KARAKTERISTIKE SIROVE VODE

U tabeli 24 prikazane su karakteristike sirove podzemne vode sa teritorije srednjeg Banata, iz vodonosnih slojeva sa dubine 40-80 m i 100-150 m. Tokom ispitivanja u trajanju od tri godine utvrđeno da hemijski kvalitet sirove podzemne vode varira u značajnoj meri. Ove varijacije posledica su načina snabdevanja sirovom vodom koja je uobičajena za grad Zrenjanin, a podrazumeva neravnomernu eksploataciju delova izvorišta. Periodično se vrši uključivanje i isključivanje bunara koji čine sistem vodosnabdevanja, kako ne bi došlo do potpunog iscrpljivanja delova izvorišta, kao i da bi se moglo vršiti njihovo održavanje.

Tabela 24. Karakteristike sirove podzemne vode za period trajanja ispitivanja

Parametar	Jedinica mere	Minimalna vrednost	Maksimalna vrednost	Srednja vrednost ± sd	Broj merenja
pH	-	7,26	7,55	7,46±0,14	90
Mutnoća	NTU	0,48	0,55	0,52±0,03	90
Električna provodljivost	µS/cm	1186	1220	1202 ± 16	60
Ukupni alkalitet	mg CaCO ₃ /l	730	757	745 ± 12	90
Permanganatni broj	mg KMnO ₄ /l	37,0	38,8	37,7±0,60	90
DOC	mg C/l	6,90	9,85	9,27±0,92	52
BDOC	mg C/l	2,23	2,74	2,50±0,24	5
UV ₂₅₄	cm ⁻¹	0,417	0,512	0,497± 0,015	90
SUVA	l mg ⁻¹ m ⁻¹	6,84	4,38	5,36±0,49	52
PFTHM	µg/l	443	557	555±128	52
PFHAA	µg/l	92,5	292	245±54,9	50
Sadržaj aldehida	µg/l	3,96	84,9	21,2±28,7	50
Arsen	µg/l	25,7	148	51,7±16,4	50
Br ⁻	mg/l	0,05	0,07	0,06±0,01	5

sd – standardna devijacija

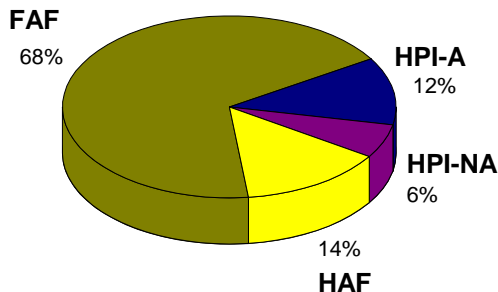
Analiza hemijskih karakteristika podzemne vode pokazuje visoke srednje vrednosti za permanganatni broj (PB = 37,7 ± 0,60 mg KMnO₄/l), rastvoreni organski ugljenik (DOC = 9,27 ± 0,92 mg/l) i UV₂₅₄ apsorbciju (0,497 ± 0,015 cm⁻¹). Više autora (*Huang i sar., 2004; Jarvie i sar., 2005*) navodi da je sadržaj DOC u podzemnoj vodi obično znatno niži od onog izmerenog u ispitivanoj vodi i kreće se u opsegu od 0,6-2,9 mg C/l. Takođe, prema *USEPA (1999b)* DOC niži od 2 mg C/l, obezbeđuje da voda ima odgovarajući kvalitet sa aspekta sadržaja prekursora dezinfekcionih nusproizvoda. Izmerene vrednosti za PB, takođe su značajno više od vrednosti koje se obično mogu sresti u literaturi (1,59-2,54 mg KMnO₄/l, *Pei i sar., 2007*), kao i od dozvoljenih vrednosti prema Direktivi EU (98/83/EC), koja propisuje da maksimalna koncentracija oksidacionih materija u vodi za piće može biti 5 mg O₂/l, odnosno 20 mg KMnO₄/l. Ako sve navedeno uzme u obzir, jasno je da ispitivana podzemna voda sadrži veoma visok sadržaj prirodnih organskih materija, koje moraju biti uklonjene u tretmanu vode za piće. Sadržaj biorazgradljivog organskog ugljenika (BDOC) u sirovoj vodi, kao mera sadržaja biorazgradljive organske materije, iznosi 2,50 ± 0,24 mg C/l. U skladu sa zapažanjima *van der Kooij (1992)* vrednosti BDOC doprinosi i sadržaj aldehida, čija srednja koncentracija u ispitivanoj vodi iznosi 21,2±28,7 µg/l. Izmerena vrednost BDOC čini 27% od vrednosti DOC za ispitivanu vodu, i u skladu je sa rezultatima *van der Kooij*

(2000), koji je utvrdio da se sadržaj BDOC u odnosu na sadržaj DOC kreće u opsegu od 10-30%. Ovakav udeo BDOC znači da je gotovo jedna trećina DOC prisutnih u ispitivanoj vodi lako dostupna mikroorganizmima i može izazvati rast biofilma u distribucionom sistemu, kao i formiranje dezinfekcionih nusproizvoda. Zbog toga bi stabilnost i kvalitet vode, sa ovako visokom BDOC vrednošću, u distribucionom sistemu bilo teško održati (Volk i sar, 2000).

Prirodne organske materije u ispitivanoj vodi geološkog su porekla, budući da se Banat nalazi na jugo-istočnom delu sedimentnog basena nekadašnjeg Panonskog mora, koje se na teritoriji centralne i jugo-istočne Evrope nalazilo u srednjem miocenu i kvartaru. Kvalitet podzemne vode iz banatskog regiona direktna je posledica dugotrajnih i brojnih fizičkih i hemijskih procesa razmene i transporta mase između vode i stenovite podloge koja čini akvifer (Nikić i Vidović, 2007).

Karakterizacija POM sa aspekta hidrofobnosti, molekulske mase i sadržaja aromatičnih komponenti, u odnosu na sadržaj organskog ugljenika, može se izvršiti preko SUVA vrednosti (Karanfil i sar., 2002). Izračunata srednja SUVA vrednost koja iznosi $5,36 \pm 0,49 \text{ l mg}^{-1} \text{ m}^{-1}$ je visoka i pokazuje da su zastupljene POM pretežno hidrofobnog karaktera, visokih molekulske mase i sa visokim sadržajem aromatičnih komponenti u odnosu na sadržaj organskog ugljenika.

Ovo potvrđuju i rezultati dobijeni frakcionisanjem rastvorenih organskih materija prisutnih u sirovoj podzemnoj vodi (slika 11). Najzastupljenije su materije hidrofobnog karaktera (frakcije huminskih kiselina (HAF) i fulvinskih kiselina (FAF)), koje čine 82% od ukupne vrednosti DOC, uz dominaciju frakcije fulvinskih kiselina (68%). Hidrofilna frakcija podeljena je takođe na dve podfrakcije: hidrofilnu kiselu frakciju (HPI-A) i hidrofilnu nekiselu frakciju (HPI-NA), koje čine 12% i 6% od ukupnog sadržaja DOC, respektivno.



Slika 11. Distribucija frakcija DOC u sirovoj podzemnoj vodi (FAF- fulvinske kiseline, HAF- huminske kiseline, HPI-A- hidrofilne kiseline, HPI-NA- hidrofilna nekiselna frakcija)

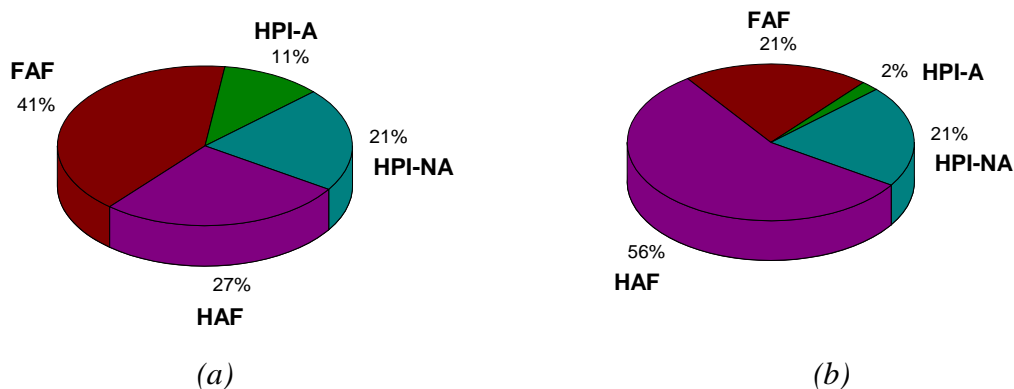
Croué i sar. (1999) su sugerisali da ovakva organska materija ima veliki uticaj na formiranje sporednih oksidacionih proizvoda u tretmanu vode što je i potvrđeno visokim vrednostima potencijala formiranja trihalometana (PFTHM = $555 \pm 128 \text{ } \mu\text{g/l}$) i potencijala formiranja halosirćetnih kiselina (PFHAA = $245 \pm 54,9 \text{ } \mu\text{g/l}$) za sirovu vodu.

Na slici 12a,b predstavljena je raspodela prekursora trihalometana (THM) i halosirćetnih kiselina (HAA) u pojedinim frakcijama POM u sirovoj podzemnoj vodi.

Iz rezultata predstavljenih na slici 12a može se uočiti da sve 4 izdvojene frakcije (HAF, FAF, HPI-A i HPI-NA) doprinose formiranju THM u reakciji sa hlorom. Najveći sadržaj prekursora ovih jedinjenja sadrži FAF i to $232 \pm 52,5 \text{ } \mu\text{g/l}$, odnosno 41% od ukupne količine prisutne u sirovoj vodi ($555 \pm 128 \text{ } \mu\text{g/l}$), dok drugi deo hidrofobne frakcije (HAF) daje 27% prekursora ovih jedinjenja ($152 \pm 34,6 \text{ } \mu\text{g/l}$). Prekursorski materijal koji se nalazi u hidrofilnim frakcijama HPI-A i HPI-NA u manjoj meri doprinosi formiranju THM, za 11% i

21%, respektivno. Možemo zaključiti da su frakcije koje daju najveći procenat PFTHM hidrofobnog tipa (HAF i FAF), što je i očekivano na osnovu literature (*Owen i sar., 1993*).

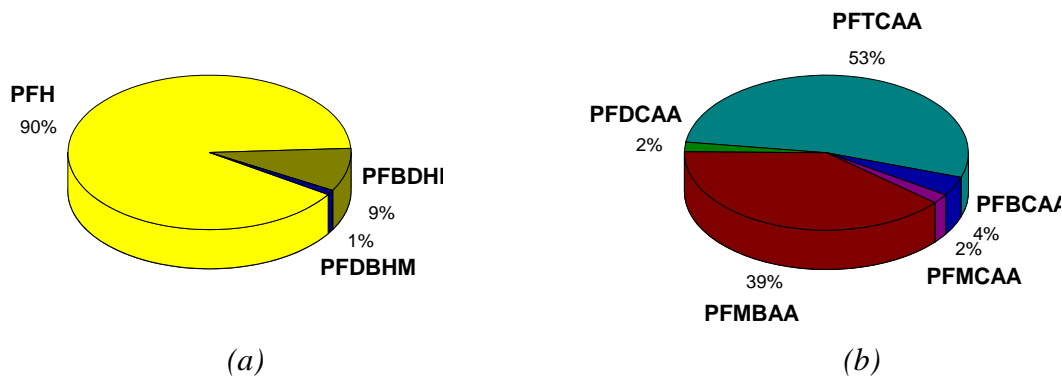
Na slici 12b prikazana je raspodela prekursora HAA u sirovoj vodi. Sve 4 frakcije sadrže prekursore ovih jedinjenja i doprinose ukupnoj vrednosti PFHAA i to HAF 56%, FAF 21%, HPI-A 2% i HPI-NA 21%. Dobijeni rezultati ukazuju na to da prekursori HAA u najvećoj meri potiču iz frakcije huminskih kiselina (HAF), za razliku od prekursora THM kod kojih najveći doprinos daje frakcija fulvinskih kiselina (FAF).



Slika 12. Raspodela prekursora (a) THM i (b) HAA u sirovoj podzemnoj vodi

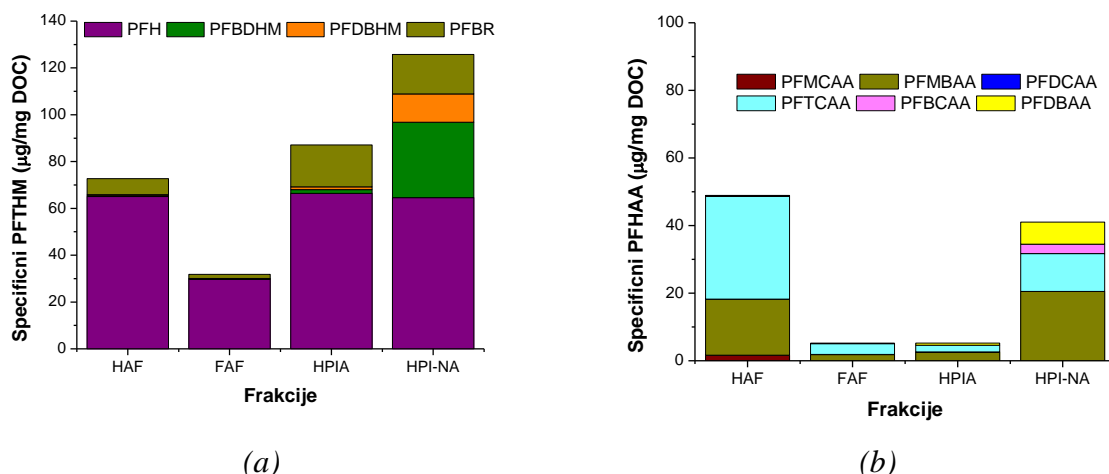
Na slici 13 predstavljena je prosečna zastupljenost prekursora pojedinačnih THM i HAA u sirovoj podzemnoj vodi.

Vrednosti potencijala formiranja pojedinačnih trihalometana (PFH, PFBDM, PFDHBM, PFB) i halosirćetnih kiselina (PFMCAA, PFMBAA, PFDCAA, PFTCAA, PFBCAA, PFDBAA), u odnosu na vrednost DOC, u sirovoj vodi u pojedinačnim frakcijama POM (HAF, FAF, HPI-A i HPI-NA) prikazane su na slici 14 i u tabelama I-1 i I-4 u Prilogu I.



Slika 13. Prosečna zastupljenost pojedinačnih (a) THM i (b) HAA u sirovoj podzemnoj vodi

Dominantno jedinjenje iz grupe THM koje se formira hlorisanjem sirove podzemne vode jeste hloroform (slika 13a). Prosečna vrednost potencijala formiranja hloroforma izmerena u uzorcima sirove vode iznosila je $500 \pm 115 \mu\text{g/l}$ što predstavlja 90% u odnosu na sadržaj ukupno formiranih trihalometana (slika 13a). Bromdihlormetan (BDHM) i dibromhlormetan (DBHM) formiraju se u znatno manjoj meri i čine 9% ($50,0 \pm 11,5 \mu\text{g/l}$), odnosno 1% ($5,55 \pm 1,28 \mu\text{g/l}$), od ukupne koncentracije formiranih THM, respektivno. Bromoform je u sirovoj vodi detektovan samo pri jednom merenju, dok je u ostalim slučajevima koncentracija njegovih prekursora bila niža od MDL vrednosti ($0,048 \mu\text{g/l}$).



Slika 14. Raspedela prekursora pojedinačnih (a) THM i (b) HAA u frakcijama POM u sirovoj podzemnoj vodi

Rezultati predstavljeni na slici 14a ukazuju na to da se iz sve četiri frakcije POM nakon hlorisanja dominantno formira hloroform. Hlorisanje hidrofobnih frakcija (HAF i FAF) gotovo da ne daje bromovane THM (BDHM, DBHM i bromoform). Nasuprot tome veće vrednosti potencijala formiranja bromovanih THM nastaju nakon hlorisanja hidrofilnih frakcija POM (HPI-A i HPI-NA). Formiranje bromovanih THM hlorisanjem hidrofilnih frakcija POM posledica je njihove visoke reaktivnosti sa HOBr, koja nastaje u reakciji bromidnih jona prisutnih u vodi ($0,06 \pm 0,01 \mu\text{g/l}$) sa hlorom. Dobijeni rezultati u skladu su sa zapažanjima *Hua i Reckhow (2007)* i *Chowdhury i sar. (2009)*.

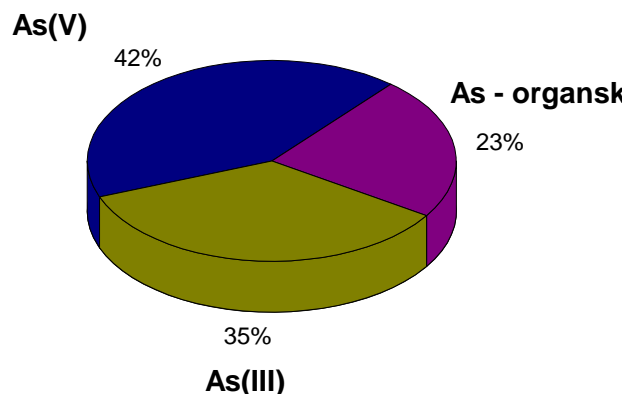
U klasi halosirćetnih kiselina, dominantna jedinjenja koja se formiraju u reakciji POM sa hlorom u sirovoj vodi bila su trihlorsirćetna (TCAA) i monobromsirćetna kiselina (MBAA) (slika 13b). Prosečna vrednost za PFTCAA u sirovoj vodi iznosila je $130 \pm 29,1 \mu\text{g/l}$, dok je prosečna vrednost PFMBAA u sirovoj vodi bila $95,6 \pm 21,4 \mu\text{g/l}$. Sadržaj prekursora TCAA i MBAA činio je zajedno oko 92% mase ukupno formiranih HAA (slika 13b). Prekursori bromhlorsirćetne kiseline (BCAA) su zastupljeni u značajno manjoj meri u sirovoj vodi (4%), kao i prekursori monohlorsirćetne (MCAA) i dihlorsirćetne kiseline (DCAA) koji čine 2% od ukupno formiranih HAA. Dibromhlorsirćetna kiselina (DBAA) nije detektovana nakon delovanja hlora na POM prisutne u sirovoj vodi.

Najveća vrednost PFTCAA u odnosu na vrednost DOC, u sirovoj podzemnoj vodi, izmerena je nakon hlorisanja frakcije huminskih kiselina (HAF) (slika 14b). Takođe, ova frakcija je jedina koja sadrži prekursore MCAA. Frakcije FAF i HPI-A imaju veoma nizak sadržaj prekursora HAA ($< 5 \mu\text{g/mg DOC}$), u kojem preovladavaju prekursori TCAA i MBAA. Najveći sadržaj prekursora bromovanih HAA ima hidrofilna nekisela frakcija POM (HPI-NA), što je u skladu sa sadržajem bromovanih THM u ovoj frakciji, kao i sa zapažanjima navedenim u literaturi (*Hua i Reckhow 2007; Chowdhury i sar., 2009*).

Rezultati predstavljeni u tabeli 24 pokazuju da ispitivanu podzemnu vodu, pored visoke vrednosti POM, karakteriše visoka srednja vrednost ukupnog alkaliteta ($745 \pm 12 \text{ mg CaCO}_3/\text{l}$), kao i visoka električna provodljivost $1202 \pm 16 \mu\text{S/cm}$. Alkalitet i elektroprovodljivost značajne su karakteristike vode pri odabiru uslova tretmana. *Chen i sar. (2007)* ukazuju na to da visoke vrednosti alkaliteta, čine snižavanje pH vrednosti vode do kisele sredine, koja pogoduje procesu koagulacije ($\text{pH} = 5-6$), sa ciljem poboljšanja efikasnosti tretmana, nepraktičnim i veoma skupim. Takođe, snižavanje pH vrednosti u cilju

poboljšanja koagulacije zahtevalo bi naknadno povećanje pH vrednosti vode na prihvatljivu vrednost za vodu za piće, za šta se obično primenjuje natrijum-hidroksid, natrijum-karbonat ili kreč (*Dalmacija i sar.*, 2002), što bi dodatno povećalo već visoku vrednost elektroprovodljivosti vode.

Pored visokog sadržaja POM, sirova podzemna voda, sa teritorije srednjeg Banata sadrži i visoku koncentraciju arsena ($51,7 \pm 16,4 \mu\text{g/l}$, tabela 24). Na slici 15 predstavljena je raspodela različitih oblika arsena (As(III), As(V) i organski vezani arsen) u sirovoj vodi.



Slika 15. Distribucija arsena u sirovoj vodi

Iz dobijenih rezultata može se zaključiti da u sirovoj podzemnoj vodi dominira petovalentni arsen (42% od ukupnog sadržaja As), za koji je poznato da se lako uklanja procesima koagulacije i flokulacije (*USEPA, 2000a*). Međutim, sličan je i sadržaj trovalentnog arsena (35%), koji procesima koagulacije i flokulacije nije lako ukloniti (*Pallier i sar.*, 2010), što može značajno uticati na odabir procesa u tretmanu vode za piće.

Visok sadržaj i hidrofobni karakter POM, kao i visoke vrednosti za PFTHM i PFHAA u ispitivanoj podzemnoj vodi, ukazuju na to da je neophodno izvršiti njihovo uklanjanje u tretmanu vode za piće. Međutim, izmereni sadržaj arsena i velika zastupljenost As (III) u odnosu na As (V), kao i visoka vrednost alkaliteta podzemne vode, dodatno mogu otežati uklanjanje POM iz podzemne vode. Zbog toga je neophodno, kroz laboratorijske i testove na poluindustrijskom (pilot) postrojenju izvršiti odabir i optimizaciju odgovarajućih procesa, uzimajući sve ove parametre u obzir.

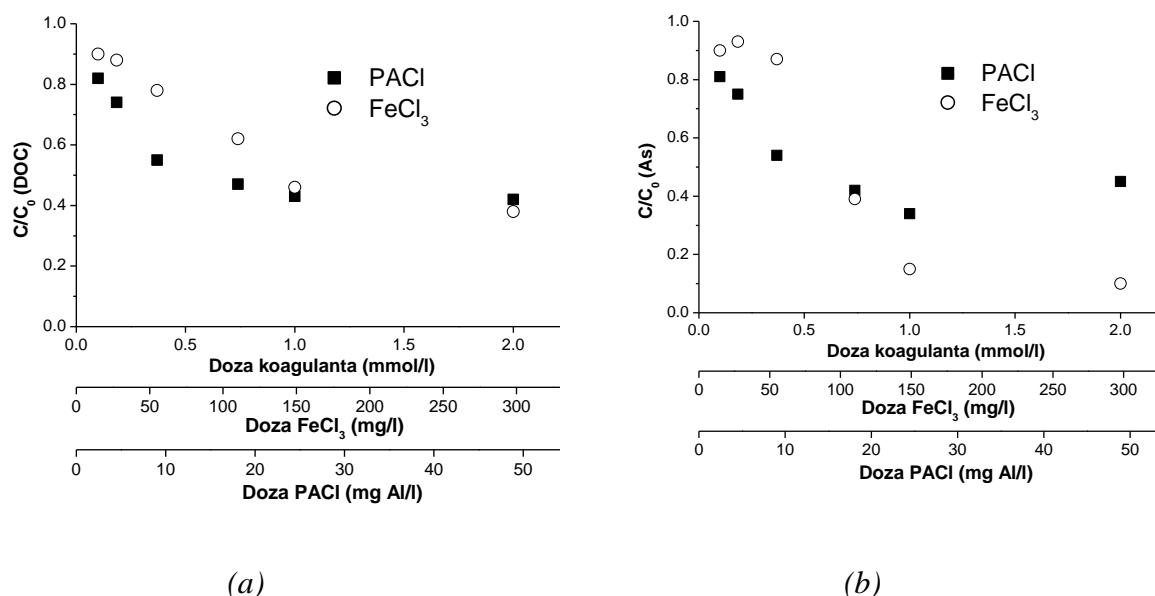
6.2. UTICAJ PROCESA KOAGULACIJE I FLOKULACIJE NA SADRŽAJ POM I ARSENA U VODI

6.2.1. Ispitivanje uticaja procesa koagulacije i flokulacije na sadržaj POM i arsena u laboratorijskim uslovima

Da bi se mogao izvršiti odabir odgovarajućeg koagulant za uklanjanje POM i arsena iz podzemne vode, prvo su vršena ispitivanja u laboratorijskim uslovima. Na osnovu osobina sirove podzemne vode (pre svega sadržaja DOC i arsena) za ispitivanje su odabrana dva koagulant: jedan na bazi gvožđa (gvožđe(III)-hlorid, FeCl_3) i jedan na bazi aluminijuma (polialuminijum hlorid, PACl). FeCl_3 je prema podacima koji se mogu naći u literaturi veoma

efikasno sredstvo za uklanjanje arsena iz vode (Zouboulis i Katsoyiannis, 2002), dok se PACl pokazao kao dobar koagulant koji može omogućiti efikasno smanjenje sadržaja POM u procesu koagulacije (Yan i sar., 2009).

Na slici 16 predstavljeni su rezultati ispitivanja efikasnosti FeCl_3 i PACl za uklanjanje POM (izraženih preko sadržaja DOC) i arsena iz podzemne vode. Primenjene doze koagulanata u bile su u opsegu od 0,1-2 mmol/l, odnosno 18-300 mg FeCl_3 /l i 3-50 mg Al/l (PACl).



Slika 16. Poređenje efikasnosti PACl i FeCl_3 za uklanjanje (a) DOC i (b) arsena

Rezultati predstavljeni na slici 16a pokazuju da se sa povećanjem doze ispitivanih koagulanata povećava i efikasnost smanjenja sadržaja DOC u vodi, i to za 18-58% primenom PACl, odnosno za 10-60% primenom FeCl_3 , u odnosu na sirovu vodu. Najveća efikasnost postiže se kada se PACl i FeCl_3 primene u dozama 1,0 mmol/l i 2,0 mmol/l, pri čemu se postiže smanjenje sadržaja DOC za 54-60%, u odnosu na sirovu vodu. Međutim, može se uočiti da se primenom PACl pri nižoj dozi od 0,74 mmol/l (20 mg Al/l) postiže slična efikasnost tretmana (smanjenje za 53%, u odnosu na sirovu vodu), dok smanjenje doze FeCl_3 ispod 1,0 mmol/l ima za posledicu značajan pad efikasnosti koagulacije (maksimalno smanjenje DOC koje se postiže je 38%, u odnosu na sirovu vodu). Slabiji rezultati za uklanjanje DOC postignuti primenom FeCl_3 mogu biti posledica neadekvatne pH vrednosti ($\text{pH} = 7,0 \pm 0,1$). Naime, efikasno uklanjanje POM iz vode primenom FeCl_3 odvija se pri $\text{pH} = 5,0$, dok je pH vrednost pri kojoj PACl ispoljava najbolje efekte oko 6,0 (Volk i sar., 2000; Yan i sar., 2009) i približnija je pH vrednosti na kojoj je izvođen eksperiment. Dobijeni rezultati u skladu su sa zaključcima Yan i sar. (2008) koji su utvrdili da nepovoljna pH vrednost, u vodama sa visokim alkalitetom, više utiče na koagulaciju sa FeCl_3 , u odnosu na PACl, zbog čega je potrebno ovaj nedostatak nadomestiti dodavanjem znatno veće doze FeCl_3 , kako bi se postigla slična efikasnost.

Ako se uzme u obzir da se koncentracija arsena u sirovoj podzemnoj vodi kreće uglavnom između 40 i 60 $\mu\text{g/l}$, kako bi se obezbedilo smanjenje sadržaja arsena ispod maksimalno dozvoljene koncentracije ($\text{MDK} < 10 \mu\text{g/l}$; Sl. List SRJ 98/42; USEPA, 2000a), neophodno je da odabrani koagulant ispoljava efikasnost veću od 80%. Iz rezultata predstavljenih na slici 16b može se videti da FeCl_3 pokazuje bolje rezultate u uklanjanju

arsena, u odnosu na PACl. To je i očekivano s obzirom da je ispitivanje vršeno pri $\text{pH} = 7,0 \pm 0,1$, na kojoj FeCl_3 ispoljava svoju maksimalnu efikasnost sa aspekta uklanjanja arsena (Baskan i Pala, 2009). Najveći stepen smanjenja koncentracije arsena za 90%, u odnosu na sadržaj u sirovoj vodi, postignut je primenom 2,0 mmol FeCl_3/l (300 mg FeCl_3/l) u procesu koagulacije. Koncentracija arsena u koaguliranoj vodi nakon navedenog tretmana iznosila je 4,62 $\mu\text{g As/l}$. Takođe, i niža doza FeCl_3 (1,2 mmol/l; 180 mg FeCl_3/l) omogućila je zadovoljavajući stepen smanjenja koncentracije arsena (za 85%, u odnosu na sirovu vodu), pri čemu je izmerena vrednost u koaguliranoj vodi bila 6,96 $\mu\text{g As/l}$. Primenom PACl kao koagulant bilo je moguće postići smanjenje sadržaja arsena od 19-66%, u odnosu na sirovu vodu. Zapažena značajno bolja efikasnost FeCl_3 u odnosu na PACl u smanjenju sadržaja arsena u procesu koagulacije i flokulacije u skladu je sa rezultatima drugih autora (Zouboulis i Katsoyiannis, 2002).

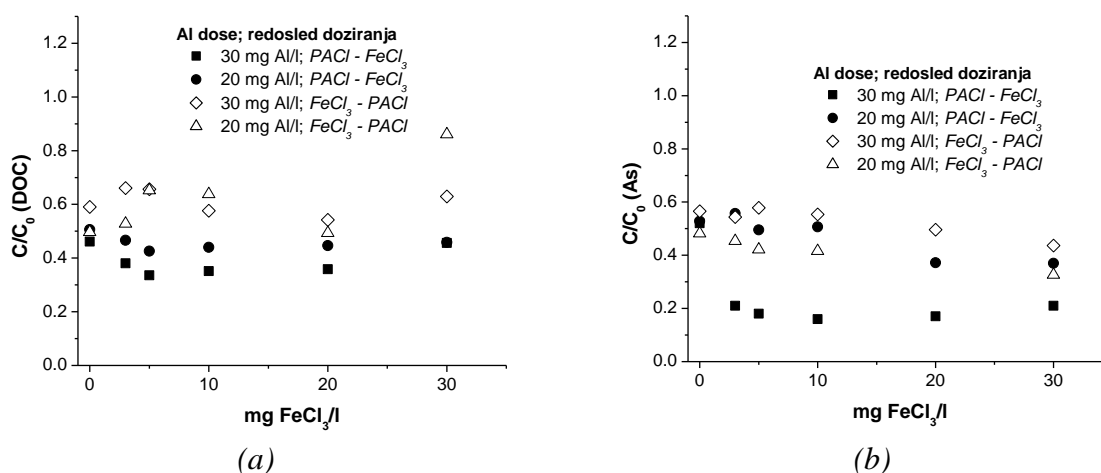
Na osnovu predstavljenih rezultata (slika 16) može se zaključiti da se primenom PACl pri dozama od 20-30 mg Al/l može postići optimalno smanjenje sadržaja DOC, dok FeCl_3 kao koagulant ispoljava značajno bolju efikasnost u smanjenju sadržaja arsena u vodi. Međutim, doze FeCl_3 od 180 i 300 mg/l, koje su se pokazale kao najefikasnije u smanjenju koncentracije arsena daleko su veće od onih koje se uobičajeno mogu naći u literaturi. Naime prema Han i sar. (2003) doze niže od 20 mg FeCl_3/l dovoljne su za postizanje 90% smanjenja koncentracije As(V) u vodi koja sadrži 68 $\mu\text{g As/l}$. Potreba za primenom deset puta veće doze FeCl_3 za efikasno uklanjanje arsena iz ispitivane podzemne vode može se objasniti značajnim udelom As(III), u odnosu na ukupan arsen, koji se slabije uklanja sa FeCl_3 , što je u skladu sa rezultatima Pallier i sar. (2010). Drugi razlog za neophodnost primene visokih doza koagulant jeste prisustvo visoke koncentracije POM u sirovoj podzemnoj vodi. S obzirom da je jedan od mehanizama uklanjanja POM, kao i arsena koagulacijom i flokulacijom adsorpcija na aktivnim mestima formiranog hidroksida, može se pretpostaviti da u procesu koagulacije i flokulacije dolazi do kompeticije između POM i arsena, što otežava njihovo efikasno uklanjanje iz vode. Na ovu pojavu takođe, ukazuju i Pallier i sar. (2010) koji su utvrdili da ukoliko je u vodi prisutna visoka koncentracija POM (DOC = $10,0 \pm 0,2$ mg/l), doza FeCl_3 koja je potrebna za smanjenje koncentracije arsena sa 100 $\mu\text{g/l}$ na 10 $\mu\text{g/l}$ daleko je veća (100 mg FeCl_3/l), u odnosu na dozu (50 mg FeCl_3/l) potrebnu u slučaju kada u vodi nisu prisutne prirodne organske materije.

Uzimajući u obzir pozitivne i negativne strane oba ispitivana koagulant u daljim ispitivanjima izvršeno kombinovanje ovih koagulacionih sredstava, sa ciljem da se ispita mogućnost postizanja boljih rezultata u uklanjanju POM i arsena iz vode, uz smanjenje količine primenjenih koagulanata. Kako je već ranije navedeno u eksperimentalnom delu (poglavlje 5.1.1.), kombinovanje PACl i FeCl_3 vršeno je na dva načina:

1. prvo je doziran PACl, a zatim FeCl_3 (PACl - FeCl_3)
2. prvo je doziran FeCl_3 , a nakon toga PACl (FeCl_3 - PACl)

Za oba načina doziranja vršene su po dve serije JAR testova koje su obuhvatale različite doze aluminijuma od 20 mg Al/l i 30 mg Al/l. Svaka od ovih doza aluminijuma, kombinovana je sa različitim dozama FeCl_3 (3; 5; 10; 20; 30 mg FeCl_3/l)

Na slici 17 predstavljene su promene sadržaja DOC i arsena u vodi, u zavisnosti od primenjenog odnosa Al (PACl) i FeCl_3 u procesu koagulacije.



Slika 17. Promena sadržaja (a) DOC i (b) As u vodi u zavisnosti od primenjenog odnosa Al (PACl) i FeCl₃

Na osnovu dobijenih rezultata (slika 17) mogu se zapaziti neki generalni trendovi:

- bolji rezultati postižu se kada se FeCl₃ dodaje nakon PACl, u odnosu na obrnuti redosled dodavanja koagulanata.
- bez obzira na način doziranja, veća efikasnost procesa u smanjenju sadržaja DOC postiže se sa većom dozom PACl (30 mg Al/l), u odnosu na kombinacije sa 20 mg Al/l.
- dodavanje FeCl₃ nakon PACl, pospešuje efikasnost uklanjanja arsena sa 30 mg Al/l (smanjenje za 79-84%, u odnosu na sirovu vodu), u odnosu na sam PACl pri istoj dozi (smanjenje od 48%, slika 16b).
- U odnosu na PACl - FeCl₃ način doziranja, efikasnost koagulacije u uklanjanju arsena pri doziranju FeCl₃ pre PACl (30 mg Al/l), kao i kombinovanje različitih doza FeCl₃ sa 20 mg Al/l (PACl), daleko je niža (smanjenje za 43-67%, u odnosu na sirovu vodu).

Kombinacijom koagulanata se postižu najbolji rezultati u slučaju kada se primenjuje PACl pri dozi od 30 mg Al/l, nakon čega se vrši doziranje FeCl₃. Ovaj način doziranja omogućava smanjenje sadržaja DOC i arsena za 54-66% i 79-84%, respektivno, u odnosu na sirovu vodu. Najniži sadržaj DOC i arsena u koaguliranoj vodi (2,3 mg C/l i 9,7 µg/l, respektivno) postignut je pri dozi PACl od 30 mg Al/l u kombinaciji sa 10-30 mg FeCl₃/l.

Iz dobijenih rezultata se može pretpostaviti da, kada se primenjuju u kombinaciji, oba koagulaciona sredstva (PACl i FeCl₃) zadržavaju svoje najbolje osobine, pri datim uslovima. Zbog toga se postiže bolja efikasnost tretmana u smanjenju sadržaja DOC i arsena, u odnosu na efikasnost koju, pri istim dozama, navedeni koagulanti ispoljavaju pojedinačno.

U daljem toku istraživanja, u laboratorijskim uslovima i na pilot postrojenju, vršeno je detaljnije ispitivanje uticaja koagulacionih sredstava koja su pokazala dobru efikasnost u uklanjanju arsena: FeCl₃ i kombinacija FeCl₃ sa PACl (FeCl₃/PACl). Kako je FeCl₃ ispoljio najbolju efikasnost u uklanjanju arsena i DOC pri dozama u opsegu 180-300 mg FeCl₃/l, za ove eksperimente odabrana je doza od 200 mg FeCl₃/l (1,2 mmol/l). Kako bi se mogla porediti efikasnost procesa, ispitivanje uticaja koagulacije sa FeCl₃/PACl vršeno je primenom 1,3 mmol/l koagulant (30 mg FeCl₃/l / 30 mg Al/l (PACl)), što je u opsegu optimalnih doza dobijenih u predhodnom setu eksperimenata (10-30 mg FeCl₃/l / 30 mg Al/l (PACl)).

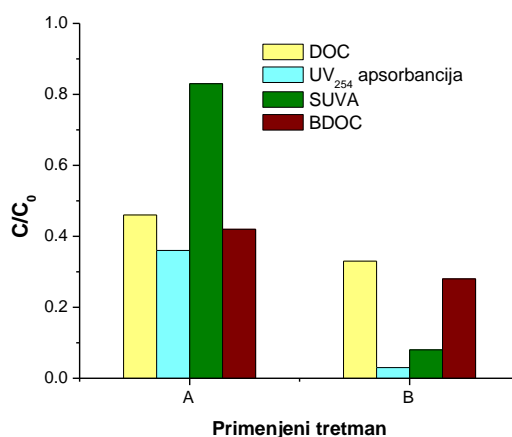
Radi procene uticaja procesa koagulacije sa FeCl_3 i $\text{FeCl}_3/\text{PACl}$ na promenu sadržaja i osobina POM i arsena u vodi, u laboratorijskim uslovima je izvršeno detaljnije ispitivanje, koje je pored ukupnog sadržaja DOC i As obuhvatalo praćenje sledećih parametara: UV_{254} apsorbanciju, specifičnu UV apsorbanciju (SUVA), biorazgradljivi organski ugljenik (BDOC), potencijal formiranja trihalometana (PFTHM) i potencijal formiranja halosirćetnih kiselina (PFHAA). Takođe, vršena je i karakterizacija POM i arsena, frakcionisanjem nakon procesa koagulacije i flokulacije. Efekat koagulacije upotrebom različitih koagulanata na sadržaj POM u vodi, izražen preko srednjih vrednosti DOC, UV_{254} apsorbancije, SUVA i BDOC, prikazan je u tabeli 25.

Tabela 25. Efekti koagulacije sa različitim koagulantima na sadržaj organskih materija u vodi

Uzorak	DOC (mg/l)	UV_{254} (cm^{-1})	SUVA ($\text{l m}^{-1}\text{mg}^{-1}$)	BDOC (mg/l)
Sirova voda	11,2	0,476	4,25	2,50
A	4,71	0,169	3,53	1,04
B	3,64	0,012	0,32	0,69

A: Koagulacija - 200 mg FeCl_3/l ; Flokulacija – 0,2 mg/l A110
 B: Koagulacija - 30 mg FeCl_3/l / 30 mg Al/l (PACl); Flokulacija – 0,2 mg/l A110

Dobijene vrednosti za uklanjanje POM u koagulisanjoj vodi prema DOC, UV_{254} apsorbanciji i SUVA vrednostima su prikazane na slici 18.



Slika 18. Promena sadržaja POM u koagulisanjoj vodi nakon primene A. FeCl_3 i B. $\text{FeCl}_3/\text{PACl}$

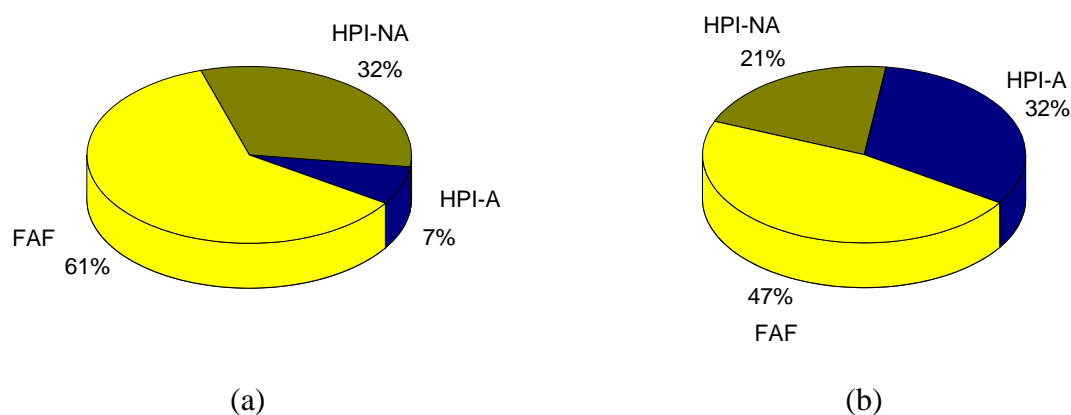
Iz dobijenih rezultata može se videti da pri upotrebi FeCl_3 kao koagulanata dolazi do smanjenja vrednosti DOC za 54%, UV_{254} apsorbancije za 64% i SUVA za 17%, u odnosu na sirovu vodu. Međutim, znatno bolja efikasnost procesa koagulacije sa aspekta uklanjanja POM postiže se primenom kombinacije koagulanata $\text{FeCl}_3/\text{PACl}$ (smanjenje vrednosti DOC, UV_{254} apsorbancije i SUVA vrednosti za 66%, 98% i 92% redom, u odnosu na sirovu vodu). Postignuta efikasnost u smanjenju DOC vrednosti (54-66%), u skladu je sa rezultatima Volk i sar. (2000), koji su utvrdili da ako je DOC sirove vode veći od 4 mg C/l, stepen smanjenja vrednosti ovog parametra može biti do 70%.

Nakon procesa koagulacije sa FeCl_3 , SUVA vrednost se smanjuje sa $4,25 \text{ l m}^{-1}\text{mg}^{-1}$ na $3,53 \text{ l m}^{-1}\text{mg}^{-1}$ (za 17%, u odnosu na sirovu vodu), a nakon primene kombinacije koagulanata $\text{FeCl}_3/\text{PACl}$ dolazi do smanjenja SUVA vrednosti na $0,32 \text{ l m}^{-1}\text{mg}^{-1}$ (procenat uklanjanja

92%). Može se zaključiti da u vodi nakon procesa koagulacije sa FeCl_3 zaostaju POM hidrofobnog karaktera, dok voda koagulirana sa $\text{FeCl}_3/\text{PACl}$ sadrži rastvorljivije nehuminske materije manje hidrofobnosti. Dobijeni rezultati u skladu su sa navodima *Musikavonga i sar.* (2005), koji su utvrdili da redukcija SUVA vrednosti od približno 68%, u odnosu na sirovu vodu, ukazuje na uklanjanje velikih aromatičnih struktura, dok preostalu frakciju čine manji aromatični molekuli, kao i nezasićeni i zasićeni ugljovodonici ravnog ili razgranatnog niza koji mogu lako reagovati sa hlorom formirajući dezinfekcione nusproizvode.

BDOC vrednost se nakon koagulacije sa FeCl_3 smanjuje sa 2,50 mg/l na 1,04 mg/l, a nakon koagulacije $\text{FeCl}_3/\text{PACl}$ na 0,69 mg/l. Smanjenje sadržaja BDOC ukazuje da voda nakon tretmana sadrži manje biodegradabilnih organskih materija koje bi negativno mogle uticati na njenu stabilnost. Stepenn smanjenja BDOC od 58% nakon koagulacije sa FeCl_3 i 74% nakon koagulacije $\text{FeCl}_3/\text{PACl}$ u skladu je sa rezultatima drugih autora (*Volk i sar.*, 2000).

U cilju dobijanje informacije o uticaju koagulacije sa različitim koagulantima na strukturu POM vršena je frakcionisanje uzoraka nakon tretmana. Na slici 19 prikazan je sadržaj DOC i raspodela njegovih frakcija nakon procesa koagulacije sa FeCl_3 i $\text{FeCl}_3/\text{PACl}$.



Slika 19. Raspodela frakcija DOC u uzorku vode koagulisanoj sa (a) FeCl_3 i (b) $\text{FeCl}_3/\text{PACl}$ (FAF- fulvinske kiseline, HAF- huminske kiseline, HPI-A- hidrofilne kiseline, HPI-NA- hidroforna nekiselna frakcija)

Na slici 19a prikazana je raspodela DOC u uzorku vode koji je koagulisan sa FeCl_3 : FAF 61%, HPI-NA 32% i HPI-A 7%. Poređenjem sa sirovom vodom, može se zaključiti da je nakon koagulacije došlo do smanjenja sadržaja hidrofobne frakcije, pri čemu je u potpunosti uklonjena frakcija huminskih kiselina (HAF), što je u skladu sa zapažanjima *White i sar.* (1997), koji su utvrdili da se koagulacijom prvenstveno uklanjaju huminske materije. Još značajnije smanjenje sadržaja ove frakcije postignuto je koagulacijom sa $\text{FeCl}_3/\text{PACl}$ (slika 19b). DOC vrednost u koaguliranoj vodi nakon primene $\text{FeCl}_3/\text{PACl}$ kako je ranije navedeno iznosi 3,64 mg C/l (tabela 25), a čine je 47% FAF, 21% HPI-NA i 32% HPI-A. Takođe, frakcija huminskih kiselina primenom koagulacije je u potpunosti uklonjena.

Na osnovu rezultata predstavljenih na slici 19 može se zaključiti da u vodi nakon koagulacije sa $\text{FeCl}_3/\text{PACl}$ zaostaju POM više hidrofilnog karaktera (53%, u odnosu na ukupan sadržaj POM u koaguliranoj vodi), dok nakon koagulacije sa FeCl_3 voda sadrži nešto veći procenat POM hidrofobnog karaktera (61% u odnosu na ukupan sadržaj POM). Dobijeni rezultati karakterizacije POM u skladu su sa rezultatima dobijenim za SUVA vrednosti (tabela 25). SUVA vrednost se dakle, u slučaju ispitivane vode, uspešno može primenjivati za karakterizaciju POM, što je u skladu sa zapažanjima drugih autora (*Karanfil i sar.*, 2002; *Kim i sar.*, 2005).

Prema dobijenim vrednostima možemo zaključiti da se znatno promenila struktura POM u vodi nakon koagulacije. Frakcija huminske kiseline (HAF) je potpuno uklonjena i pri primeni koagulacije sa FeCl_3 i $\text{FeCl}_3/\text{PACl}$. Utvrđeno je da se velika efikasnost postiže pri uklanjanju hidrofobnih molekula i molekula sa većim molekulskim masama, što je u skladu sa zapažanjima drugih autora (*Edzwald, 1993*). Pored toga, pri primeni kombinacije koagulanata $\text{FeCl}_3/\text{PACl}$, znatno je smanjen i sadržaj frakcije fulvinske kiseline (FAF). Dobijeni rezultati u skladu su sa rezultatima istraživanja *Crozes i sar (1995)*, koji su utvrdili da je tradicionalna koagulaciona/flokulaciona tehinka veoma efikasna za uklanjanje huminske/fulvinske kiseline i optimizovani proces može uspešno ukloniti i do 90% od HAF i FAF.

Može se pretpostaviti da do značajnijeg DOC, pri primeni kombinacije koagulanata FeCl_3 i PACl , u odnosu na sam FeCl_3 , dolazi zbog različitog mehanizma delovanja ova dva koagulanta. Kako u $\text{FeCl}_3/\text{PACl}$ dominira PACl (1 mmol/l) u odnosu na FeCl_3 (0,18 mmol/l), možemo pretpostaviti da u kombinaciji koagulanata prevladava mehanizam koagulacije PACl . *Yan i sar. (2006)* ukazuju na to da se uklanjanje POM primenom PACl odvija procesima neutralizacije, adsorpcije i precipitacije. Molekuli PACl , kao polimeri dovoljno su veliki da formirajući komplekse sa huminskim materijama omogućavaju brzu precipitaciju. Prema istim autorima koagulacija sa FeCl_3 odvija se formiranjem kompleksa metal-huminska materija, pri čemu se formira precipitat, a rastvorene organske materije se adsorbuju na njega. Ovaj proces je znatno sporiji od procesa neutralizacije i adsorpcije.

Značajnije smanjenje UV_{254} apsorpcije i SUVA vrednosti usled primene kombinacije koagulanata FeCl_3 i PACl , u odnosu na sam FeCl_3 , može biti posledica toga što koagulant na bazi gvožđa ima veći afinitet ka hidrofobnim huminskim kiselinama i slabije izražen afinitet ka hidrofilnijim fulvinskim kiselinama (*Yan i sar., 2006*), za razliku od PACl koji omogućava potpuno uklanjanje HAF, ali i veći stepen uklanjanja FAF. Takođe, kao što je već navedeno, pH vrednost vode koja je korišćena u eksperimentu bila je $7,0 \pm 0,1$, što više pogoduje koagulaciji sa PACl (pH ~ 6,0), u odnosu na sam FeCl_3 (pH ~ 5,0) (*Volk i sar., 2000; Yan i sar., 2009*).

Rezultati karakterizacije arsena u vodi koagulisanoj sa FeCl_3 (200 mg FeCl_3/l) i $\text{FeCl}_3/\text{PACl}$ (30 mg FeCl_3/l / 30 mg Al/l) predstavljeni su u tabeli 26.

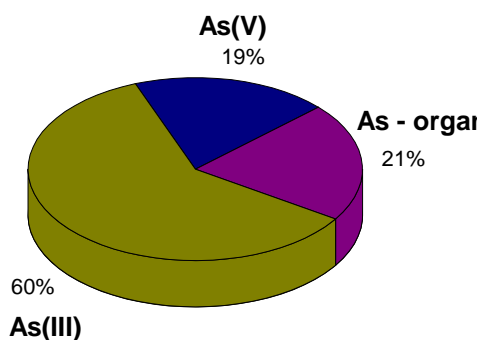
Tabela 26. Sadržaj različitih oblika arsena u sirovoj i koagulisanoj vodi

Parametar	Jedinica mere	Koagulacija sa FeCl_3		Koagulacija sa $\text{FeCl}_3/\text{PACl}$	
		Sirova voda	200 mg FeCl_3/l	Sirova voda	30 mg FeCl_3/l / 30 mg Al/l
Rastvoreni As (0,45 μm)	$\mu\text{g}/\text{l}$	148	7,73	73,4	1,30
As(III)	$\mu\text{g}/\text{l}$	52,0	4,61	38,0	<PQL*
As(V)	$\mu\text{g}/\text{l}$	62,0	1,43	20,0	<PQL*
Organski vezani As	$\mu\text{g}/\text{l}$	33,8	1,53	10,2	<PQL*

*PQL (praktična granica kvantitacije) za arsen je 0,5 μg As/l

Ukupan sadržaj arsena u vodi koagulisanoj sa FeCl_3 niži je u odnosu na sadržaj u sirovoj vodi, za 89-94%.

Procentualni udeo pojedinih oblika arsena u vodi koagulisanoj sa FeCl_3 (200 mg FeCl_3/l) predstavljen je na slici 20.



Slika 20. Procentualni udeo pojedinih oblika arsena u ukupnom sadržaju u $FeCl_3$ koagulisanjoj vodi

Na osnovu predstavljenih rezultata može se uočiti da primena 200 mg $FeCl_3/l$ u koagulaciji rezultuje ukupnim smanjenjem sadržaja As(III) za 91%, dok smanjenje sadržaja neorganskog As(V) i organski vezanog arsena iznosi 95%, odnosno 98%, u odnosu na sirovu vodu, respektivno. Međutim, analizom udela pojedinih oblika arsena u ukupnom sadržaju (slika 20) u sirovoj i $FeCl_3$ koagulisanjoj vodi može se videti da je u koagulisanjoj vodi, dominantno prisutan trovalentan neorganski arsen (4,41 μg As/l, 60%), u odnosu na ukupan sadržaj arsena u ovoj vodi. Dobijeni rezultati u skladu su sa zapažanjima drugih autora (Pallier i sar., 2010), koji takođe ukazuju na zaostajanje As(III) u vodi nakon koagulacije.

Može se zaključiti da se primenom $FeCl_3$ kao koagulantna dominantno uklanjaju neorganski arsen u petovalentnom stanju i organski vezan arsen, i da je za ciljano uklanjanje rezidualnog trovalentnog arsena iz vode, neophodno pre procesa koagulacije primeniti oksidacioni tretman npr. ozonom, O_3/H_2O_2 i sl., što je u skladu sa zaključcima koji se mogu naći u literaturi (Lee i sar., 2003).

U tabeli 26 su takođe predstavljeni rezultati određivanja sadržaja ukupnog arsena u vodi nakon koagulacije sa kombinacijom koagulanata $FeCl_3$ i PACl, pri koncentraciji 30 mg $FeCl_3/l$ / 30 mg Al/l. Obzirom na već ukazane varijacije u pogledu kvaliteta ispitivane podzemne vode u zavisnosti od karakteristika bunara u eksploataciji, pri ovoj seriji ispitivanja sirovu vodu je karakterisao sadržaj arsena od 73,4 μg As/l (38,0 $\mu g/l$ As(III), 20,0 $\mu g/l$ As(V) i 10,2 $\mu g/l$ organski vezanog arsena).

Koagulacijom sirove vode kombinovanim koagulantima na bazi gvožđa i aluminijuma ostvareno smanjenje ukupnog sadržaja arsena u vodi iznosilo je čak 98%, u odnosu na sirovu vodu. Obzirom na nizak sadržaj arsena u koagulisanjoj vodi nakon primene kombinacije koagulanata $FeCl_3/PACl$ (1,30 μg As/l), specijacija oblika arsena nije vršena.

Pri ispitivanju procesa uklanjanja prirodnih organskih materija iz vode, kao kriterijum kvaliteta vode za piće, neophodno je voditi računa i o efektima primenjenih procesa na sadržaj prekursora dezinfekcionih nusproizvoda. U tu svrhu dalje su ispitivani uticaji pojedinačnih procesa koagulacije na sadržaj prekursora trihalometana i halosirćetnih kiselina, kao surogat parametara dezinfekcionih nusproizvoda.

6.2.1.1. Ispitivanje uticaja procesa koagulacije i flokulacije na sadržaj prekursora THM u vodi u laboratorijskim uslovima

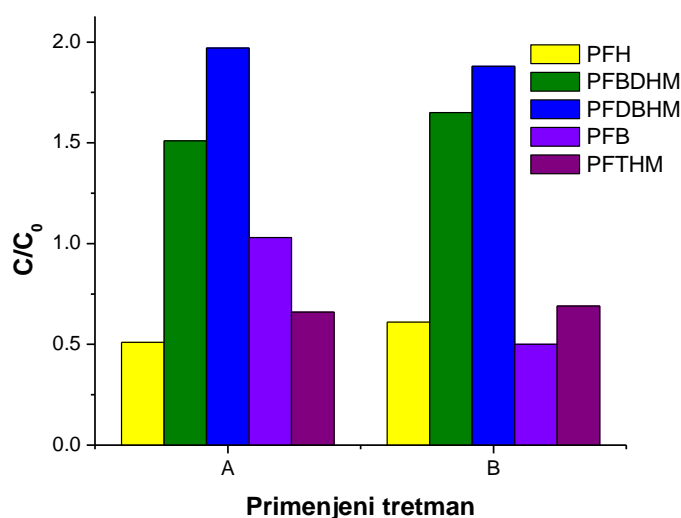
U tabeli 27 i na slici 21 predstavljeni su rezultati određivanja potencijala formiranja trihalometana (hloroforma (PFH), bromdihlormetana (PFBDHM), dibromhlormetana (PFDBHM), bromoforma (PFB)) u uzorcima sirove i tretirane vode.

Tabela 27. Uticaj primene različitih koagulanata na potencijal formiranja trihalometana

Uzorak	PFH ($\mu\text{g/l}$)	PFBDHM ($\mu\text{g/l}$)	PFDBHM ($\mu\text{g/l}$)	PFB ($\mu\text{g/l}$)	PFTHM ($\mu\text{g/l}$)
Sirova voda	464	34,0	14,4	56,7	569
A	237	51,3	28,4	58,6	376
B	282	56,1	27,1	28,3	393

A: Koagulacija - 200 mg FeCl_3/l ; Flokulacija – 0,2 mg/l A110
 B: Koagulacija - 30 mg FeCl_3/l / 30 mg Al/l (PACl), Flokulacija – 0,2 mg/l A110

Procesima koagulacije i flokulacije postiže se smanjenje sadržaja prekursora trihalometana od 31-34%, u odnosu na vrednost u sirovoj vodi. Dobijeni rezultati pokazuju da su oba procesa koagulacije imala sličan efekat na sadržaj prekursora THM.



Slika 21. Promena vrednosti potencijala formiranja pojedinačnih i ukupnih THM u vodi koagulisanoj sa A. FeCl_3 i B. $\text{FeCl}_3/\text{PACl}$

Vrednosti PFTHM koagulisane vode nakon tretmana se kreće u opsegu od 376-393 $\mu\text{g/l}$, što ukazuje da i nakon koagulacije u vodi zaostaje visok sadržaj prekursora THM. Dobijeni rezultati u skladu su sa rezultatima merenja sadržaja DOC, UV_{254} apsorbanacija, koji ukazuju na to, da i nakon uklanjanje frakcije huminske kiseline, zaostaje FAF, koja lako reaguje sa hlorom (Owen i sar. 1993).

Iz dobijenih rezultata može se uočiti da najveći udeo u potencijalu formiranja trihalometana (376-569 $\mu\text{g/l}$) čine prekursori hloroforma (237-464 $\mu\text{g/l}$) i bromdihlormetana (34-56,1 $\mu\text{g/l}$).

Maksimalno smanjenje PFH u odnosu na sirovu vodu za 49% se postiže primenom koagulanata FeCl_3 , pri čemu je izmerena vrednost ovog parametra od 237 $\mu\text{g/l}$. Pri primeni $\text{FeCl}_3/\text{PACl}$, nakon procesa koagulacije i flokulacije dolazi do smanjenja potencijala

formiranja hloroforma za 40%, u odnosu na sirovu vodu. Smanjenje vrednosti PFTHM u koagulisanjoj vodi prvenstveno je posledica smanjenja sadržaja prekursora hloroforma.

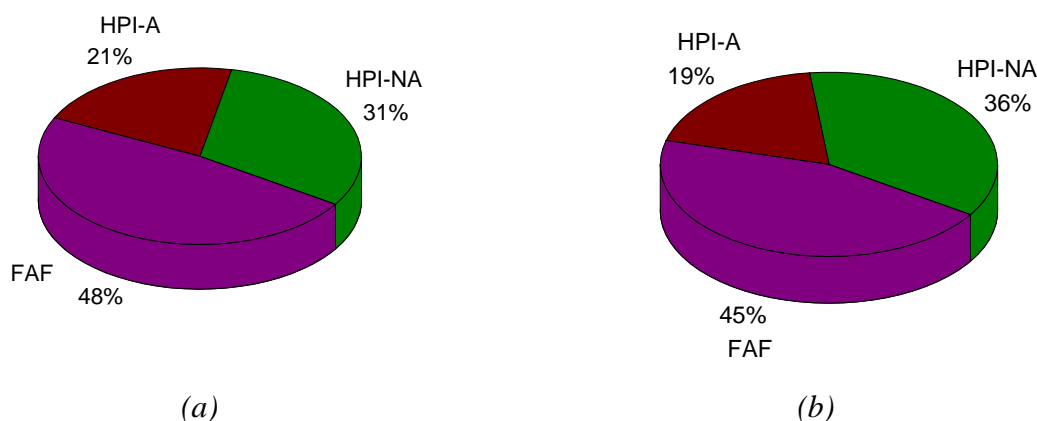
Međutim, koagulacioni tretmani imaju negativan uticaj na sadržaj prekursora bromovanih trihalometana (BDHM, DBHM i bromoforma). Dolazi do njihovog povećanja u odnosu na sadržaj u sirovoj vodi.

Pri primeni FeCl_3 sadržaj prekursora bromodihlormetana, dibromhlormetana i bromoforma se povećava u odnosu na vrednosti izemrenih u sirovoj vodi za 50%, 97% i 3%, respektivno. Nakon koagulacije sa kombinacijom koagulanata $\text{FeCl}_3/\text{PACl}$ uočeno je povećanje PFBDHM (65%) i PFDBHM (88%), i smanjenje PFB za 51%.

Povećanje sadržaja prekursora bromovanih THM u koagulisanjoj vodi najverovatnije je posledica slabog uklanjanja hidrofilne frakcije usled male mase hidrofilnih molekula, te ove frakcija ima tendenciju zadržavanja u tretiranoj vodi. S obzirom da ispitivana podzemna voda sadrži bromidni jon ($0,06 \pm 0,01 \mu\text{g/l}$), krajnji rezultat je povećano formiranje bromovanih THM usled veće reaktivnosti hidrofilne POM sa bromom u odnosu na hlor, što je u skladu sa zapažanjima *Chowdhury i sar. (2009)*.

Iako se sadržaj prekursora BDHM, DBHM i bromoforma u vodi nakon primenjenih tretmana povećava u odnosu na sadržaj u sirovoj vodi, ovo ne doprinosi značajno promenama ukupne vrednosti PFTHM, zbog njihovog znatno manjeg sadržaja u odnosu na sadržaj prekursora hloroforma, dominantne vrste u ovoj grupi jedinjenja.

Potencijal formiranja trihalometana u pojedinačnim frakcijama POM zaostalih u vodi nakon procesa koagulacije prikazani su na slici 22.



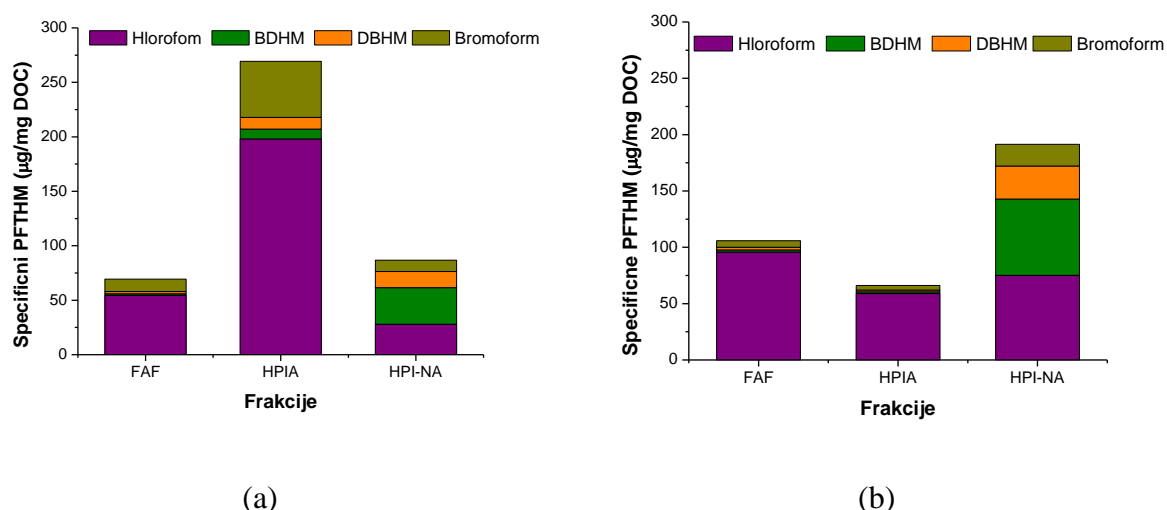
Slika 22. Raspedela prekursora THM u vodi koagulisanjoj sa (a) FeCl_3 i (b) $\text{FeCl}_3/\text{PACl}$ (FAF- fulvinske kiseline, HAF- huminske kiseline, HPI-A- hidrofilne kiseline, HPI-NA- hidrofilna nekisela frakcija)

Rezultati prikazani na slici 22a ukazuju na to da u uzorku nakon koagulacije sa FeCl_3 , zaostaju samo tri frakcije POM (FAF, HPI-A i HPI-NA) i da se udeo prekursora THM koji potiče od hidrofilnih frakcija HPI-A i HPI-NA (21% i 31%, respektivno) povećava u odnosu na doprinos koji one imaju u sirovoj vodi. Preostala hidrofobna frakcija u vodi nakon koagulacije jeste FAF i od nje potiče 48% prekursora THM u koagulisanjoj vodi.

Slična je i raspodela prekursora THM u frakcijama POM koje zaostaju nakon koagulacije vode sa $\text{FeCl}_3/\text{PACl}$ (slika 22b). Udeo PFTHM za pojedinačne frakcije iznosio 45%, 19% i 36%, za FAF, HPI-A i HPI-NA, respektivno. FAF ima najveći potencijal za formiranje trihalometana i nakon tretmana ($177 \mu\text{g/l}$), što je i očekivano, poređenjem rezultata sa dobijenim vrednostima kod sirove vode. PFTHM se povećava u hidrofilnim frakcijama HPI-A (19%) i HPI-NA (36%) u odnosu na doprinos koje one imaju u sirovoj vodi.

Vrednosti potencijala formiranja pojedinačnih trihalometana (PFH, PFBDM, PFBHM, PFB) u vodi nakon koagulacije u različitim frakcijama PFTHM (HAF, FAF, HPI-A i HPI-NA), u odnosu na vrednost DOC, u zasebnim frakcijama POM nakon procesa koagulacije sa FeCl_3 i $\text{FeCl}_3/\text{PACl}$ prikazani su na slici 23 i u tabelama I-2 i I-3 u Prilogu I.

Dobijeni rezultati ukazuju na to da preostala hidrofobna frakcija POM (FAF) u koaguliranoj vodi dominantno sadrži prekursore hloroforma, što je u skladu sa rezultatima dobijenim za sirovu vodu. Takođe, nakon hlorisanja HPI-NA formira se više bromovanih THM, po jedinici DOC, u odnosu na hloroform. Razlika u mehanizmu koagulacije sa FeCl_3 i $\text{FeCl}_3/\text{PACl}$ može se uočiti na osnovu potencijal formiranja THM, nakon hlorisanja HPI-A frakcije POM. FeCl_3 koagulirana voda sadrži manju količinu HPI-A (7%, u odnosu na ukupnu vrednost DOC), i njenim hlorisanjem formira se visok sadržaj hloroforma (198 $\mu\text{g}/\text{mg}$ DOC) i bromovanih THM (71,2 $\mu\text{g}/\text{mg}$ DOC). Suprotno tome u vodi nakon koagulacije sa $\text{FeCl}_3/\text{PACl}$, HPI-A ima veći udeo (32%, u odnosu na ukupnu vrednost DOC), ali dominantno sadrži prekursorski materijal hloroforma (58,9 $\mu\text{g}/\text{mg}$ DOC), dok je sadržaj prekursora bromovanih THM značajno niži (7,22 $\mu\text{g}/\text{mg}$ DOC).



Slika 23. Raspodela prekursora pojedinačnih THM u vodi koaguliranoj sa (a) FeCl_3 i (b) $\text{FeCl}_3/\text{PACl}$

Može se pretpostaviti da je smanjenjem sadržaja hidrofobne frakcije POM procesima koagulacije sa FeCl_3 i $\text{FeCl}_3/\text{PACl}$ olakšana reakcija stvaranja bromovanih THM. Kada se smanji sadržaj hidrofobne frakcije POM, koja je pogodna za reakciju sa hlorom, višak hloro reaguje sa Br^- i formira se HOBr , koja je oko 20 puta reaktivnija sa POM od HOCl (Uyak i Toroz, 2007), što favorizuje formiranje bromovanih THM.

Može se zaključiti da su procesom koagulacije uklonjeni molekuli POM većih molekularnih masa, koji lakše formiraju agregate i pritom bivaju lakše izdvojeni iz disperzne faze, odnosno frakcija huminske kiseline (HAF). Međutim, frakcija fulvinske kiseline koja se sastoji od molekula manjih molekularnih masa (od 800-1000 daltona) procesom koagulacije nije uspešno uklonjena.

Ako se uzme u obzir da iz FAF potiče najznačajniji prekursorski materijal hloroforma, kao dominantnog THM, u sirovoj vodi, kao i da se sadržaj ove frakcije ne uklanja značajno u procesu koagulacije, tada je jasno zbog čega je i nakon koagulacije bez obzira na primenjeni koagulant izmerena vrednost PFTHM u vodi i dalje visoka (376-393 $\mu\text{g}/\text{l}$).

Takođe, rezultati dobijeni za sirovu i vodu nakon koagulacije su pokazali da određeni deo prekursora THM potiče i iz hidrofilne frakcija POM (HPI-A i HPI-NA), što je u skladu sa rezultatima *Owen i sar., (1993)*. Iako su drugi autori (*Croué i sar. 1999*) ukazali na to da usled manje reaktivnosti sa hlorom hidrofilna frakcija ne utiče značajno na formiranje trihalometana, u slučaju ispitivane vode se ovakav trend nije pokazao. To ukazuje na činjenicu da se rezultati ne mogu generalizovati, već je neophodno izvršiti ispitivanja za svaku vodu, ponaosob.

6.2.1.2. Ispitivanje uticaja procesa koagulacije i flokulacije na sadržaj prekursora HAA u vodi u laboratorijskim uslovima

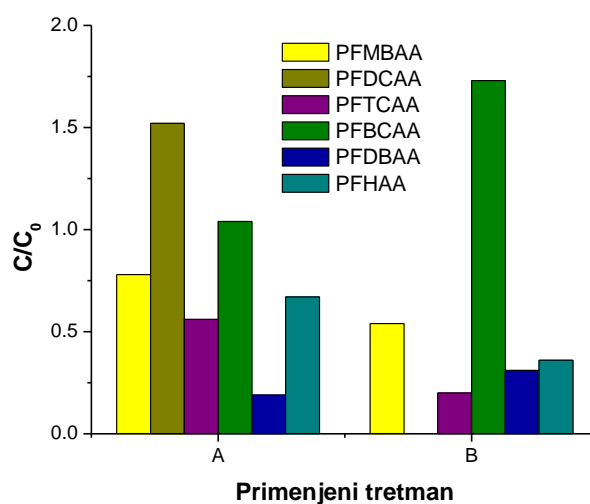
Uticaj primenjenih tretmana koagulacije sa FeCl_3 i $\text{FeCl}_3/\text{PACl}$ na potencijal formiranja halosirćetnih kiselina prikazan je u tabeli 28 i na slici 24.

Tabela 28. Uticaj primene različitih koagulanata na potencijal formiranje halosirćetnih kiselina

Uzorak	PFMCAA ($\mu\text{g/l}$)	PFMBAA ($\mu\text{g/l}$)	PFDCAA ($\mu\text{g/l}$)	PFTCAA ($\mu\text{g/l}$)	PFBCAA ($\mu\text{g/l}$)	PFDBAA ($\mu\text{g/l}$)	PFHAA ($\mu\text{g/l}$)
Sirova voda	3,39	68,9	0,71	98,9	3,79	7,24	183
A	<MDL*	53,4	1,08	55,8	3,93	1,40	122
B	<MDL*	37,5	<MDL*	19,4	6,57	2,26	65,6

A: Koagulacija - 200 mg FeCl_3/l ; Flokulacija – 0,2 mg/l A110
 B: Koagulacija - 30 mg FeCl_3/l / 30 mg Al/l (PACl); Flokulacija – 0,2 mg/l A110

*MDL – granica detekcije metode



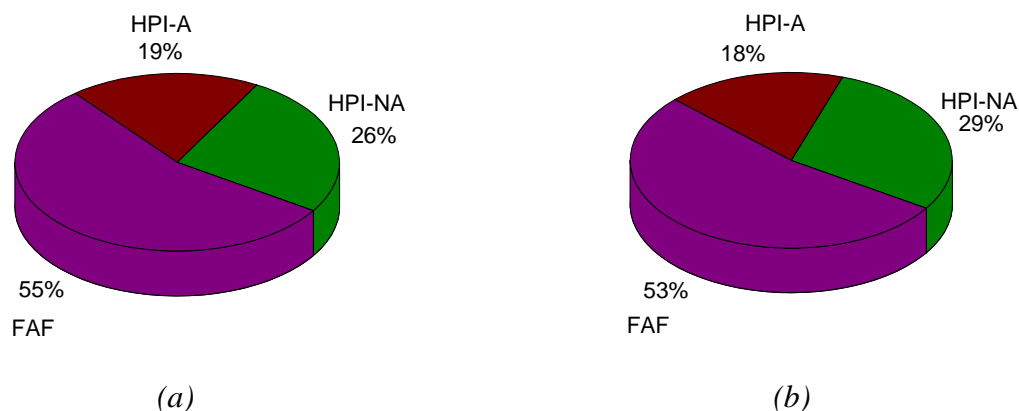
Slika 24. Promena vrednosti potencijala formiranja pojedinačnih i ukupnih HAA u vodi koagulisanoj sa A. FeCl_3 i B. $\text{FeCl}_3/\text{PACl}$ (vrednosti < MDL nisu prikazane)

Iz dobijenih rezultata možemo uočiti da primena različitih koagulanata (FeCl_3 i $\text{FeCl}_3/\text{PACl}$) utiče različito na sadržaj prekursora halosirćetnih kiselina. Dolazi do smanjenja potencijala formiranja halosirćetnih kiselina, pri čemu se PFHAA koagulacijom sa FeCl_3 smanjuje za 33%, a koagulacijom sa $\text{FeCl}_3/\text{PACl}$ za 65%, u odnosu na sirovu vodu. Dobijeni stepen smanjenja PFHAA u skladu je sa rezultatima *Singer i Bilyk (2002)*, koji su utvrdili da se u procesu koagulacije vrednost ovog parametra može smanjiti za 15-78%.

Rezultati predstavljeni u tabeli 28 pokazuju da najveći doprinos smanjenju vrednosti PFHAA, nakon koagulacije sa FeCl_3 daje smanjenje vrednosti PFMBAA (za 22%, u odnosu na sirovu vodu) i PFTCAA (za 44%, u odnosu na sirovu vodu), jer je sadržaj njihovih prekursora u sirovoj vodi značajno veći u odnosu na sadržaj prekursora drugih HAA. Koagulacijom vode sa FeCl_3 povećava se potencijal formiranja dihlorsirćetne kiseline (52%) i bromdihlorsirćetne kiseline (3%). Nakon koagulacije sa FeCl_3 smanjuje se vrednost PFMBAA, PFDBAA, PFTCAA i PFMCAA za 33%, 81% i 44% respektivno, u odnosu na sirovu vodu, dok je sadržaj MCAA manji od MDL vrednosti (0,33 $\mu\text{g/l}$).

Primenom koagulacije sa $\text{FeCl}_3/\text{PACl}$ postiže se smanjenje potencijala formiranja MBAA (46%), TCAA (81%) i DBAA (69%) u odnosu na sadržaj u sirovoj vodi. Vrednosti PFDCAA i PFMCAA niže su od granice detekcije metode. Sadržaj prekursora BCAA u koagulisanjoj vodi se kreće u opsegu od 3,93-6,57 $\mu\text{g/l}$. Ove vrednosti su više u odnosu na sadržaj u sirovoj vodi (PFBCAA 3,79 $\mu\text{g/l}$). Međutim, njihova promena ne utiče značajno na promenu vrednosti ukupnog PFHAA, zato što su znatno niže od vrednosti dobijeni za PFMBAA i PFTCAA (tabela 28).

Na slici 25 je prikazana raspodela PFHAA u pojedinim frakcijama POM zaostalom u vodi nakon koagulacije sa FeCl_3 , odnosno $\text{FeCl}_3/\text{PACl}$.



Slika 25. Raspodela prekursora HAA u vodi koagulisanjoj sa (a) FeCl_3 i (b) $\text{FeCl}_3/\text{PACl}$ (FAF- fulvinske kiseline, HAF- huminske kiseline, HPI-A- hidrofilne kiseline, HPI-NA- hidrofilna nekisela frakcija)

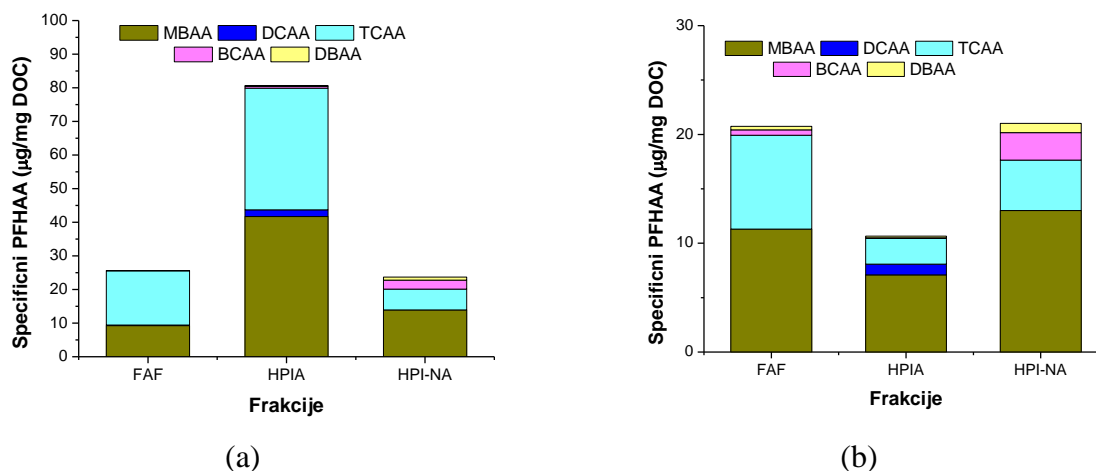
Na osnovu rezultata prikazanih na slici 19 u procesima koagulacije sa FeCl_3 i $\text{FeCl}_3/\text{PACl}$ frakcija huminskih kiselina, koja ima najveći sadržaj prekursora dominantnih vrsta HAA (TCAA i MBAA), uspešno se uklanja iz vode.

U vodi nakon procesa koagulacije sa FeCl_3 izmerena je vrednost PFHAA od 122 $\mu\text{g/l}$. Od toga najviše prekursora daje frakcija fulvinskih kiselina (FAF) i to za 55%, a takođe i hidrofилne frakcije, HPI-A i HPI-NA, poseduju visok potencijal za formiranje HAA (19% i 26%, respektivno). Nakon koagulacije sa $\text{FeCl}_3/\text{PACl}$ u vodi je izmerena vrednost PFHAA od svega 65,6 $\mu\text{g/l}$. Utvrđeno je da u vodi nakon koagulacije kombinacijom koagulanata 53% prekursora HAA potiče iz FAF, 18% iz HPI-A i 29% iz HPI-NA.

Rezultati određivanja potencijala formiranja pojedinačnih halosirćetnih kiselina (PFMCAA, PFMBAA, PFDCAA, PFTCAA, PFBCAA i PFDBAA), u odnosu na vrednost DOC, nakon procesa koagulacije u zasebnim frakcijama POM (HAF, FAF, HPI-A i HPI-NA) prikazane su na slici 26 i u tabelama I-5 i I-6 u Prilogu I.

Hlorisanjem pojedinačnih frakcija POM, zaostalih u vodi nakon koagulacije sa FeCl_3 i $\text{FeCl}_3/\text{PACl}$ dobijeno je da sve frakcije dominantno sadrže prekursora MBAA i TCAA. Najveći potencijal za formiranje bromovanih HAA ima hidrofилna nekisela frakcija (HPI-A),

što je u skladu sa rezultatima dobijenim za THM, ako i sa rezultatima drugih autora (*Hua i Reckhow 2007; Chowdhury i sar., 2009*). Može se zapaziti da, nakon koagulacije sa FeCl_3 najveću vrednost PFHAA po masi DOC daje frakcija HPI-A, dok nakon koagulacije sa $\text{FeCl}_3/\text{PACl}$ najveći sadržaj prekursora HAA imaju frakcije FAF i HPI-NA.



Slika 26. Raspodela prekursora pojedinačnih HAA u vodi koagulisanjoj sa (a) FeCl_3 i (b) $\text{FeCl}_3/\text{PACl}$

Rezultati dobijeni nakon hlorisanja pojedinačnih frakcija POM nakon koagulacije potvrđuju ranije iznetu pretpostavku da FeCl_3 i $\text{FeCl}_3/\text{PACl}$ pokazuju različit mehanizam koagulacije sa aspekta uklanjanja POM. Određivanjem potencijala formiranja pojedinačnih THM i HAA u frakcijama POM nakon koagulacije uočeno je da one frakcije koje daju veće vrednosti PFTHM i PFHAA nakon koagulacije sa FeCl_3 , daju manje vrednosti ovih parametara nakon koagulacije sa $\text{FeCl}_3/\text{PACl}$ (slike 23 i 26), i obrnuto.

Na osnovu poređenja ostvarenih efekata FeCl_3 i $\text{FeCl}_3/\text{PACl}$ u pogledu smanjenja sadržaja organskih materija i arsena, može se zaključiti da se tretmanom vode kombinovanim koagulantima postižu znatno bolji efekti uklanjanja ciljnih parametara. Nakon koagulacije sa $\text{FeCl}_3/\text{PACl}$ se znatno smanjuje sadržaj POM, izraženo preko smanjenja DOC (68%), UV_{254} apsorbanacija (98%), SUVA (92%), PFTHM (31%) i PFHAA (65%), dok je sadržaj arsena 1,30 µg As/l.

Da bi se izvršila procena efikasnosti ispitivanih koagulacionih sredstava (FeCl_3 i $\text{FeCl}_3/\text{PACl}$) na sadržaj POM i arsena, u realnijim uslovima, dalja istraživanja su vršena na pilot postrojenju. Uzimajući u obzir činjenicu da su flokule aluminijuma značajno lakše u odnosu na flokule FeCl_3 , što može otežati njihovo taloženje, primenjen je zeolit kako bi se poboljšala sedimentacija flokula, kao i recirkulacija flokulaionog mulja.

6.2.2. Ispitivanje uticaja procesa koagulacije i flokulacije na sadržaj POM i arsena u vodi na poluindustrijskom postrojenju

Nakon laboratorijskih testova, ispitivanje uticaja procesa koagulacije i flokulacije na sadržaj POM i arsena u vodi vršeno je na pilot postrojenju. Pri tome su primenjene iste doze koagulanata kao i u laboratorijskim uslovima: 200 g FeCl₃/m³ i 30 g FeCl₃/m³ / 30 g Al/m³.

U tabeli 29 date su srednje vrednosti merenja sadržaja POM i arsena u sirovoj i vodi nakon koagulacije sa FeCl₃. Sadržaj POM izražen je preko sadržaja rastvorenog organskog ugljenika, permanganatnog broja, UV apsorbancije na 254 nm i SUVA vrednosti.

Tabela 29. Efekti procesa koagulacije FeCl₃ na sadržaj POM i arsena u vodi

Primenjeni tretman	DOC (mg/l)		PB (mg KMnO ₄ /l)		UV ₂₅₄ (cm ⁻¹)		SUVA (1 mg ⁻¹ m ⁻¹)		As (µg/l)	
	Ulaz (C ₀)	Izlaz (C)	Ulaz (C ₀)	Izlaz (C)	Ulaz (C ₀)	Izlaz (C)	Ulaz (C ₀)	Izlaz (C)	Ulaz (C ₀)	Izlaz (C)
17	6,90	3,40	37,0	19,1	0,449	0,174	6,51	5,11	98,6	3,20
17: koagulacija 200 g FeCl ₃ /m ³										
ulaz (C ₀)- sirova voda										
izlaz (C)- voda nakon procesa koagulacije sa FeCl ₃										

Na osnovu predstavljenih vrednosti u tabeli 21 može se videti da se primenom koagulacije sa 200 g FeCl₃/m³ i flokulacijom može postići značajno smanjenje sadržaja POM u vodi, što se ogleda u smanjenju sadržaja DOC za 51% i vrednosti PB za 48%, kao i UV₂₅₄ apsorbancije za 61% i SUVA vrednosti za 21%, u odnosu na sirovu vodu. Slični rezultati (smanjenje DOC za 54%, UV₂₅₄ apsorbancije za 64% i SUVA vrednosti za 17%) postignuti su i laboratorijskim ispitivanjima (*poglavlje 6.2.1.*).

Rezultati dati u tabeli 30 predstavljaju srednje vrednosti merenja sadržaja POM i arsena u sirovoj i vodi nakon koagulacije sa FeCl₃/PACl. Sadržaj POM izražen je preko vrednosti DOC, PB, UV₂₅₄ apsorbancije i SUVA.

Tabela 30. Efekti procesa koagulacije FeCl₃/PACl na sadržaj POM i arsena u vodi

Primenjeni tretman	DOC (mg/l)		PB (mg KMnO ₄ /l)		UV ₂₅₄ (cm ⁻¹)		SUVA (1 mg ⁻¹ m ⁻¹)		As (µg/l)	
	Ulaz (C ₀)	Izlaz (C)	Ulaz (C ₀)	Izlaz (C)	Ulaz (C ₀)	Izlaz (C)	Ulaz (C ₀)	Izlaz (C)	Ulaz (C ₀)	Izlaz (C)
25	6,44	2,94	36,1	10,5	0,416	0,050	6,46	1,70	88,5	3,53
25: koagulacija 30 g FeCl ₃ /m ³ i 30 g Al/m ³ (PACl), recirkulacija flokulacionog mulja, zeolit (10 g/m ³)										
ulaz (C ₀)- sirova voda										
izlaz (C)- voda nakon koagulacije sa FeCl ₃ /PACl										

Primenom procesa koagulacije i flokulacije sa kombinacijom koagulanata pri dozi od 30 g FeCl₃/m³ i 30 g Al/m³ (PACl) postignuto je smanjenje sadržaja DOC od 54%, dok se PB vrednost smanjila za 71%, u odnosu na sirovu vodu. Kako je već ranije navedeno, do značajnijeg smanjenja DOC usled primene kombinacije koagulanata FeCl₃ i PACl, u odnosu na sam FeCl₃, dolazi zbog različitog mehanizma delovanja ova dva koagulanata (*poglavlje 6.2.1.*).

U skladu sa rezultatima laboratorijskih testova (*poglavlje 6.2.1.*), odnos vrednosti UV₂₅₄ apsorbanције i SUVA u sirovoj vodi i nakon koagulacije sa FeCl₃ i FeCl₃/PACl ukazuju da se sa kombinacijom koagulanata može postići visoka efikasnost u uklanjanju hidrofobne i aromatične frakcije POM. Vrednost UV₂₅₄ apsorbanције smanjuje se, pri koagulaciji sa FeCl₃ za 61%, dok FeCl₃/PACl omogućava smanjenje vrednosti ovog parametra za 88%, u odnosu na sirovu vodu. Na osnovu promene SUVA vrednosti, kao i u laboratorijskim ispitivanjima, i na pilot postrojenju se pokazalo da koagulacija sa FeCl₃/PACl ima veću efikasnost u uklanjanju hidrofobnih struktura veće molekulske mase (SUVA = 1,70 l mg⁻¹ m⁻¹), u odnosu FeCl₃ (SUVA = 5,11 l mg⁻¹ m⁻¹).

Na osnovu promene SUVA dobijene u laboratorijskim i testovima na pilot postrojenju može se pretpostaviti da ove dve vrste koagulanata imaju različit mehanizam delovanja na pojedine frakcije POM. Značajnije smanjenje UV₂₅₄ apsorbancije i SUVA vrednosti usled primene kombinacije koagulanata FeCl₃ i PACl, u odnosu na sam FeCl₃, može biti posledica većeg afiniteta FeCl₃/PACl ka frakciji fulvinskih kiselina (FAF) i hidrofilnim frakcijama POM (HPI-A, HPI-NA), kao i primenjene pH vrednosti (*poglavlje 6.2.1.*).

Sadržaj arsena u vodi nakon koagulacije sa 200 g FeCl₃/m³, kao i nakon koagulacije 30 g FeCl₃/m³ i 30 g Al/m³ (PACl) bio je niži od zahtevane MDK vrednosti (10 µg/l). FeCl₃ i FeCl₃/PACl su pokazali sličnu efikasnost u smanjenju sadržaja arsena (za 96-98%, u odnosu na sirovu vodu). Ovako visoka efikasnost FeCl₃ i FeCl₃/PACl u uklanjanju arsena iz vode bila je očekivana na osnovu rezultata laboratorijskih ispitivanja (*poglavlje 6.2.1.*).

6.2.2.1. Ispitivanje uticaja procesa koagulacije i flokulacije na sadržaj prekursora THM u vodi na poluindustrijskom postrojenju

Srednje vrednosti merenja sadržaja prekursora pojedinačnih i ukupnih THM u sirovoj i vodi nakon procesa koagulacije sa FeCl₃ i FeCl₃/PACl i flokulacije predstavljene su u tabelama 31 i 32.

Tabela 31. Efekti procesa koagulacije sa FeCl₃ na sadržaj prekursora THM u vodi

Primenjeni tretman	PFH (µg/l)		PFBDMH (µg/l)		PFBHM (µg/l)		PFB (µg/l)		PFTHM (µg/l)	
	Ulaz (C ₀)	Izlaz (C)	Ulaz (C ₀)	Izlaz (C)	Ulaz (C ₀)	Izlaz (C)	Ulaz (C ₀)	Izlaz (C)	Ulaz (C ₀)	Izlaz (C)
17	438	193	38,4	26,5	2,62	2,86	<MDL	<MDL	479	222

17: koagulacija 200 g FeCl₃/m³
 ulaz (C₀)- sirova voda
 izlaz (C)- voda nakon procesa koagulacije sa FeCl₃

Smanjenje vrednosti PFTHM nakon tretmana koagulacijom sa 200 g FeCl₃/m³ i flokulacijom iznosilo je 54% (sa 479 µg/l na 222 µg/l) u odnosu na sirovu vodu. Visok stepen smanjenja sadržaja prekursora ukupnih THM posledica je smanjenja vrednosti PFH i PFBDHM nakon koagulacionog tretmana za 56% i 31%, u odnosu na sirovu vodu, respektivno. Koncentracija prekursora DBHM se gotovo nije menjala nakon koagulacije i flokulacije (2,62 µg/l) u odnosu na vrednost izmerenu u sirovoj vodi (2,86 µg/l), dok je vrednost PFB i u sirovoj i u tretiranoj vodi bila niža od MDL vrednosti (0,048 µg/l).

Tabela 32. Efekti procesa koagulacije sa FeCl₃/PACl na sadržaj prekursora THM u vodi

Primenjeni tretman	PFH (µg/l)		PFBDHM (µg/l)		PFDBHM (µg/l)		PFB (µg/l)		PFTHM (µg/l)	
	Ulaz (C ₀)	Izlaz (C)	Ulaz (C ₀)	Izlaz (C)	Ulaz (C ₀)	Izlaz (C)	Ulaz (C ₀)	Izlaz (C)	Ulaz (C ₀)	Izlaz (C)
25	354	101	30,5	43,1	2,83	18,7	<MDL	11,9	387	175
25: koagulacija 30 g FeCl ₃ /m ³ i 30 g Al/m ³ (PACl), recirkulacija flokulacionog mulja, zeolit (10 g/m ³)										
ulaz (C ₀)- sirova voda										
izlaz (C)- voda nakon koagulacije sa FeCl ₃ /PACl										

Tretman koji obuhvata proces koagulacije sa 30 g FeCl₃/m³ i 30 g Al/m³ (uz recirkulaciju flokulacionog mulja i adsorpciju na zeolitu) omogućava smanjenje sadržaja prekursora ukupnih THM za 55% (sa 387 µg/l na 175 µg/l), u odnosu na sirovu vodu, što je u skladu sa rezultatima uklanjanja DOC ovim koagulantom (tabela 30). Ovaj tretman omogućio je smanjenje sadržaja prekursora hloroforma za 71%, u odnosu na sirovu vodu.

Međutim, vrednosti potencijala formiranja svih bromovanih THM (BDHM, DBHM i bromoform) veće su u koagulisanjoj vodi u odnosu na sirovu vodu. Povećanje sadržaja bromovanih THM u koagulisanjoj vodi, u odnosu na vrednosti u sirovoj vodi mogu biti posledica toga što u vodi nakon koagulacije sa FeCl₃/PACl zaostaju POM pretežno hidrofилnog karaktera (SUVA = 1,70 l mg⁻¹ m⁻¹), a iz literature je poznato da to može voditi povećanom formiranju bromovanih THM usled veće reaktivnosti hidrofилne frakcije POM sa bromom u odnosu na hlor (*Hua i Reckhow, 2007; Chowdhury i sar., 2009*).

Slična efikasnost procesa koagulacije sa FeCl₃ i FeCl₃/PACl (smanjenje za 51-54%, u odnosu na sirovu vodu) u uklanjanju prekursora THM koja se postiže na pilot postrojenju, potvrđuju rezultate laboratorijskih ispitivanja. Može se pretpostaviti da je ovo posledica potpunog uklanjanja najhidrofobnije frakcije POM (frakcija huminskih kiselina, HAF), iz koje potiče značajan sadržaj prekursora THM.

6.2.2.2. Ispitivanje uticaja procesa koagulacije i flokulacije na sadržaj prekursora HAA u vodi na poluindustrijskom postrojenju

Rezultati određivanja sadržaja prekursora pojedinačnih i ukupnih HAA u sirovoj i vodi nakon koagulacije sa FeCl₃ i FeCl₃/PACl predstavljeni su u tabelama 33 i 34.

Primena procesa koagulacija (200 g FeCl₃/m³) i flokulacije imala je manji uticaj na smanjenje sadržaja prekursora ukupnih HAA, u odnosu na uticaj ovog koagulanta na smanjenje PFTHM (tabela 31).

Tabela 33. Efekti procesa koagulacije sa FeCl₃ na sadržaj prekursora HAA u vodi

Primenjeni tretman	PFMCAA (µg/l)		PFMBAA (µg/l)		PFDCAA (µg/l)		PFTCAA (µg/l)		PFBCAA (µg/l)		PFDBAA (µg/l)		PFHAA (µg/l)	
	Ulaz (C ₀)	Izlaz (C)	Ulaz (C ₀)	Izlaz (C)	Ulaz (C ₀)	Izlaz (C)	Ulaz (C ₀)	Izlaz (C)	Ulaz (C ₀)	Izlaz (C)	Ulaz (C ₀)	Izlaz (C)	Ulaz (C ₀)	Izlaz (C)
17	1,62	1,26	40,5	25,9	<MDL	<MDL	76,8	56,0	2,74	2,64	0,24	0,1	124	85,9
17: koagulacija 200 g FeCl ₃ /m ³ ulaz (C ₀)- sirova voda izlaz (C)- voda nakon procesa koagulacije sa FeCl ₃														

Vrednost PFHAA opala je nakon koagulacije sa 124 µg/l, koliko je izmereno u sirovoj vodi na 85,9 µg/l (smanjenje za 31%). Ovakav rezultat posledica je smanjenja vrednosti potencijala formiranja dominantnih vrsta HAA (smanjenje PFMBAA za 36% i PFTCAA za 27%, u odnosu na sirovu vodu). Izmerene vrednosti potencijala formiranja ostale četiri HAA (MCAA, DCAA, BCAA i DBAA) u sirovoj i koaguliranoj vodi bile su manje od 3 µg/l i nisu značajno uticale na promenu ukupne vrednosti PFHAA.

Tabela 34. Efekti procesa koagulacije sa FeCl₃/PACl na sadržaj prekursora HAA u vodi

Primenjeni tretman	PFMCAA (µg/l)		PFMBAA (µg/l)		PFDCAA (µg/l)		PFTCAA (µg/l)		PFBCAA (µg/l)		PFDBAA (µg/l)		PFHAA (µg/l)	
	Ulaz (C ₀)	Izlaz (C)	Ulaz (C ₀)	Izlaz (C)	Ulaz (C ₀)	Izlaz (C)	Ulaz (C ₀)	Izlaz (C)	Ulaz (C ₀)	Izlaz (C)	Ulaz (C ₀)	Izlaz (C)	Ulaz (C ₀)	Izlaz (C)
25	<MDL	<MDL	44,1	37,5	0,77	<MDL	72,4	19,4	5,22	6,57	0,88	2,26	123	65,7
25: koagulacija 30 g FeCl ₃ /m ³ i 30 g Al/m ³ (PACl), recirkulacija flokulacionog mulja, zeolit (10 g/m ³) ulaz (C ₀)- sirova voda izlaz (C)- voda nakon koagulacije sa FeCl ₃ /PACl														

Na osnovu rezultata predstavljenih u tabeli 34 može se uočiti da je stepen smanjenja sadržaja prekursora HAA u procesu koagulacije sa FeCl₃/PACl bio 47%, u odnosu na sirovu vodu. To je nešto veća efikasnost u odnosu na efikasnost procesa koagulacije sa FeCl₃ (smanjenje PFHAA za 31%, u odnosu na sirovu vodu). Veća efikasnost kombinacije koagulanata u smanjenju sadržaja prekursora HAA može biti posledica boljeg uklanjanja hidrofobnih frakcija POM (HAF i FAF), koje sadrže više prekursora HAA (*poglavlje 6.2.1.*). U koaguliranoj vodi zaostaju POM hidrofobilnog karaktera (SUVA = 1,70 l mg⁻¹ m⁻¹), čijim hlorisanjem se u najvećoj meri dobijaju bromovane HAA.

Ovo potvrđuju i srednje vrednosti dobijene za potencijal formiranja pojedinačnih HAA. Naime, nakon koagulacije sa FeCl₃/PACl, stepen smanjenja PFTCAA čak 73%, u odnosu na sirovu vodu. Sadržaj prekursora hlorovanih HAA, MCAA i DCAA, u koaguliranoj vodi, bio je manji od MDL vrednosti (0,33 µg/l za MCAA i 0,56 µg/l za DCAA). Međutim, proces koagulacije sa kombinacijom koagulanata imao je slab učinak u smanjenju vrednosti PFMBAA, kao druge dominantne HAA (za svega 14%, u odnosu na sirovu vodu). Takođe, vrednosti potencijala formiranja drugih bromovanih HAA (BCAA i DBAA) bili su veći u koaguliranoj vodi, u odnosu na sirovu vodu, što je posledica veće reaktivnosti hidrofilne

frakcije POM sa bromom u odnosu na hlor, na šta ukazuju i drugi autori (*Hua i Reckhow, 2007; Chowdhury i sar., 2009*).

Efikasnost procesa koagulacije sa FeCl_3 u smanjenju sadržaja prekursora HAA (za 31%, u odnosu na sirovu vodu) na pilot postrojenju, u skladu je sa rezultatima dobijenim u laboratorijskim uslovima (smanjenje za 33%, u odnosu na sirovu vodu). U laboratorijskim uslovima postignuta je nešto veća efikasnost procesa koagulacije sa $\text{FeCl}_3/\text{PACl}$ u smanjenju vrednosti PFHAA (za 64%, u odnosu na sirovu vodu), u odnosu na efikasnost postignutu na pilot postrojenju (smanjenje za 47%, u odnosu na sirovu vodu), što može biti posledica bolje kontrole uslova koagulacije u laboratorijskim uslovima.

6.2.2.3. Ispitivanje uticaja procesa koagulacije i flokulacije na sadržaj aldehida u vodi na poluindustrijskom postrojenju

Uticaj procesa koagulacije sa FeCl_3 i $\text{FeCl}_3/\text{PACl}$ na sadržaj aldehida u vodi procenjen je na osnovu srednjih vrednosti merenja sadržaja formaldehida, acetaldehida, glioksala i metilglioksala. Rezultati ovih merenja prikazani su u tabelama 35 i 36.

Tabela 35. Efekti procesa koagulacije sa FeCl_3 na sadržaj aldehida u vodi

Primenjeni tretman	Formaldehid ($\mu\text{g/l}$)		Acetaldehid ($\mu\text{g/l}$)		Glioksal ($\mu\text{g/l}$)		Metilglioksal ($\mu\text{g/l}$)		Suma aldehida ($\mu\text{g/l}$)	
	Ulaz (C_0)	Izlaz (C)	Ulaz (C_0)	Izlaz (C)	Ulaz (C_0)	Izlaz (C)	Ulaz (C_0)	Izlaz (C)	Ulaz (C_0)	Izlaz (C)
17	3,00	0,60	0,25	0,45	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	3,25	1,45
17: koagulacija 200 g FeCl_3/m^3 ulaz (C_0)- sirova voda izlaz (C)- voda nakon procesa koagulacije sa FeCl_3										

Prema dobijenim rezultatima može se videti da su u sirovoj podzemnoj vodi detektovani samo formaldehid (3,00-3,96 $\mu\text{g/l}$) i acetaldehid (0,25-7,12 $\mu\text{g/l}$), dok glioksal i metilglioksal nisu detektovani.

Tabela 36. Efekti procesa koagulacije sa $\text{FeCl}_3/\text{PACl}$ na sadržaj aldehida u vodi

Primenjeni tretman	Formaldehid ($\mu\text{g/l}$)		Acetaldehid ($\mu\text{g/l}$)		Glioksal ($\mu\text{g/l}$)		Metilglioksal ($\mu\text{g/l}$)		Suma aldehida ($\mu\text{g/l}$)	
	Ulaz (C_0)	Izlaz (C)	Ulaz (C_0)	Izlaz (C)	Ulaz (C_0)	Izlaz (C)	Ulaz (C_0)	Izlaz (C)	Ulaz (C_0)	Izlaz (C)
25	3,96	1,00	7,12	4,79	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	11,1	5,79
25: koagulacija 30 g FeCl_3/m^3 i 30 g Al/m^3 (PACl), recirkulacija flokulacionog mulja, zeolit (10 g/ m^3) ulaz (C_0)- sirova voda izlaz (C)- voda nakon koagulacije sa $\text{FeCl}_3/\text{PACl}$										

Nakon koagulacije sa 200 g FeCl₃/m³ sadržaj ukupnih aldehida opada sa 3,25 µg/l koliko je izmereno u sirovoj vodi, na 1,45 µg/l (smanjenje za 55%). Pri ovom procesu uklanja se veći deo formaldehida prisutan u sirovoj vodi (smanjenje za 80%), dok se koncentracija acetaldehida neznatno povećava (sa 0,25 µg/l na 0,45 µg/l).

Koagulacija sa FeCl₃/PACl (30 g FeCl₃/m³ / 30 g Al/m³) omogućava takođe, značajno smanjenje koncentracije ukupnih aldehida u odnosu na sirovu vodu (za 48%), sa 11,1 µg/l na 5,79 µg/l. Slično kao sa FeCl₃, i kombinacijom koagulanata postiže se visok stepen smanjenja koncentracije formaldehida, u odnosu na sirovu vodu (za 75%). FeCl₃/PACl se pokazao i kao efikasno sredstvo za uklanjanje acetaldehida iz vode, na šta ukazuje smanjenje koncentracije ovog jedinjenja od 33%, u odnosu na sirovu vodu.

Sličan efekat koagulacije sa FeCl₃ i FeCl₃/PACl u smanjenju sadržaja aldehida u vodi (za 48-55%, u odnosu na sirovu vodu), prati promenu PFTHM vrednosti nakon ovih procesa i može biti posledica potpunog uklanjanja huminske frakcije (HAF) POM. Dobijeni rezultati u skladu su sa rezultatima *Schechter i Singer (1995)* koji su ukazali na to da dominantni prekursor za formiranje aldehida predstavlja hidrofobna organska materija.

Na osnovu dobijenih rezultata može se zaključiti da su u procesu koagulacije ispitivani koagulanti, FeCl₃ (200 g FeCl₃/m³) i FeCl₃/PACl (30 g FeCl₃/m³ / 30 g Al/m³), pokazali sličnu efikasnost u smanjenju sadržaja POM izraženih preko vrednosti DOC (smanjenje za 51-54% u odnosu na sirovu vodu). Kombinacija koagulanat pokazala se, međutim kao efikasnija u smanjenju vrednosti PB, UV₂₅₄ apsorbanције i SUVA vrednosti (za 71%, 88% i 74%, respektivno), u odnosu na FeCl₃ (smanjenje PB, UV₂₅₄ apsorbancije i SUVA za 48%, 61% i 21%, respektivno). U vodi nakon koagulacije sa FeCl₃ zaostaju POM više hidrofobnog karaktera (SUVA = 5,12 l mg⁻¹ m⁻¹), dok se POM u koagulisanjoj vodi sa FeCl₃/PACl, mogu okarakterisati kao hidrofilne (SUVA = 1,70 l mg⁻¹ m⁻¹).

Ova razlika uslovljava i različitu strukturu prekursora oksidacionih nusproizvoda hlora (THM i HAA) u koagulisanjoj vodi. Oba koagulaciona sredstva omogućavaju visok stepen smanjenja PFTHM (za oko 55%, u odnosu na sirovu vodu), što je verovatno posledica potpunog uklanjanja hidrofobne frakcije (HAF), koje je postignuto sa oba ispitivana koagulanata. Međutim, bolje uklanjanje frakcije fulvinskih kiselina (FAF) nakon koagulacije sa FeCl₃/PACl kao posledicu ima veću efikasnost u smanjenju PFHAA (za 47%, u odnosu na sirovu vodu), u odnosu na smanjenje od 31%, koje se postiže primenom FeCl₃. Proces koagulacije sa FeCl₃ i FeCl₃/PACl omogućavaju sličan stepen uklanjanja aldehida iz vode (za 48-55%, u odnosu na sirovu vodu).

Izmerene koncentracije arsena u koagulisanjoj vodi (2,44-3,53 µg/l) ukazuju na to da je procesom koagulacije sa FeCl₃ i FeCl₃/PACl moguće smanjiti njegov sadržaj ispod MDK vrednosti od 10 µg/l, propisane za vodu za piće (*Sl. list SRJ 42/98*).

Rezultati praćenja promene sadržaja DOC i PFTHM pokazuju da je procesom koagulacije sa FeCl₃ i FeCl₃/PACl moguće je ukloniti oko 50% POM i prekursora THM prisutnih u ispitivanoj podzemnoj vodi. Oksidacijom POM, kao i As(III) do As(V), moguće je povećati efikasnost procesa koagulacije i flokulacije u smanjenju sadržaja POM i arsena u vodi (*Pei i sar., 2007; Lee i sar., 2003*). Zbog toga je u daljim istraživanjima na na pilot postrojenju izvršeno ispitivanje uticaja dve vrste oksidacionih sredstava, ozona i O₃/H₂O₂ procesa, u predtretmanu.

6.3. ISPITIVANJE UTICAJA PRIMENE OZONA U PREDTRETMANU NA EFIKASNOST UKLANJANJA POM I ARSENA PROCESIMA KOAGULACIJE I FLOKULACIJE NA POLUINDUSTRIJSKOM POSTROJENJU

6.3.1. Uticaj primene ozona u predtretmanu na efikasnost uklanjanja POM i arsena procesom koagulacije sa FeCl₃ i FeCl₃/PACl

Na poluindustrijskom postrojenju za tretman vode za piće, izvršeno je ispitivanje uticaja primene ozona u predtretmanu na efikasnost procesa koagulacije sa FeCl₃ i FeCl₃/PACl. Uobičajena praksa u tretmanu vode za piće jeste primena ozona u dozama manjim od 1 mg O₃/mg DOC (*Yan i sar., 2007*), zbog čega su se doze ozona odabrane za ova ispitivanja kretale u opsegu od 0,1-0,9 mg O₃/mg DOC.

Uticaj različitih doza ozona na sadržaj POM u vodi procenjen je merenjem promena vrednosti: DOC, PB, UV₂₅₄ i SUVA. Rezultati merenja su prikazani u tabeli 37 i na slikama 27 i 28.

Tabela 37. Uticaj različitih doza ozona na sadržaj POM u vodi

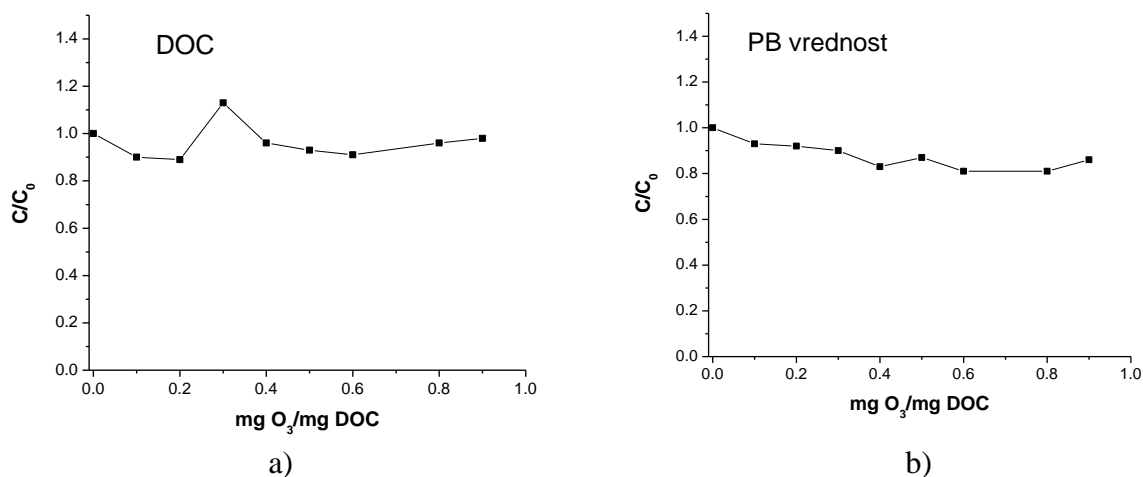
Doza O ₃ (g/m ³)	mg O ₃ /mg DOC	DOC (mg/l)		PB (mg KMnO ₄ /l)		UV ₂₅₄ (cm ⁻¹)		SUVA (1 mg ⁻¹ m ⁻¹)	
		Ulaz (C ₀)	Izlaz (C)	Ulaz (C ₀)	Izlaz (C)	Ulaz (C ₀)	Izlaz (C)	Ulaz (C ₀)	Izlaz (C)
0,9	0,1	9,14	8,25	38,3	35,8	0,470	0,550	5,23	6,66
2,2	0,2	9,85	8,81	38,0	34,9	0,489	0,433	4,96	4,91
3,1	0,3	10,3	11,6	38,0	34,3	0,408	0,420	3,96	3,62
4,3	0,4	9,70	9,31	38,2	31,8	0,425	0,296	4,38	3,18
4,4	0,5	8,30	7,72	37,8	33,0	0,512	0,442	6,85	5,73
5,4	0,6	8,66	7,90	38,4	31,1	0,425	0,252	4,90	3,19
6,4	0,8	7,42	7,15	38,8	31,5	0,418	0,231	5,63	3,23
6,6	0,9	7,26	7,12	38,7	33,2	0,417	0,283	5,74	3,97

ulaz (C₀)- sirova voda
izlaz (C)- voda nakon tretmana ozonom

Rezultati merenja promene vrednosti DOC u zavisnosti od primenjene doze ozona (slika 27a) ukazuju na to da su doze od 0,1-0,9 mg O₃/mg DOC pokazale očekivano malu efikasnost u smanjenju sadržaja DOC (2-11%, u odnosu na sirovu vodu). To je u skladu sa zapažanjima više autora koji su utvrdili da se pri ovim dozama ozona postiže neznatno smanjenje ukupnog sadržaja POM u vodi, do oko 10% (*Yan i sar., 2007; Kim i sar., 2005; Pei i sar., 2007*). Blago povećanje vrednosti DOC nakon ozonizacije sa 0,3 mg O₃/mg DOC može biti posledica toga da je ova doza ozona dovoljna da izazove oksidaciju dodatnih POM, koje nisu bile okarakterisane inicijalnom vrednošću DOC, što je u skladu sa rezultatima drugih autora (*Agbaba i sar., 2004; Singer i sar., 2003*). Nakon toga, sa daljim povećanjem doze ozona (0,4-0,9 mg O₃/mg DOC) zapaženo je smanjenje vrednosti DOC, u odnosu na

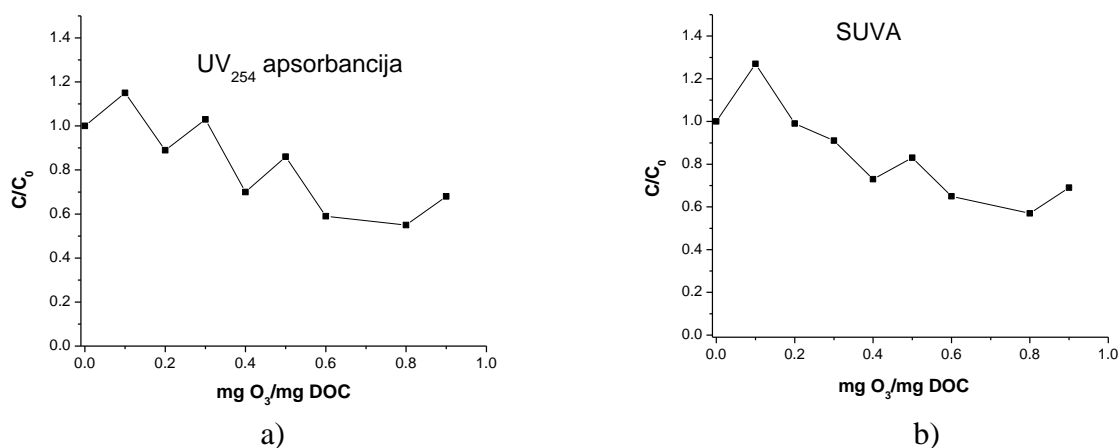
sirovu vodu. Može se pretpostaviti da pri ovim dozama ozona dolazi do razgradnje novoformiranih struktura, zajedno sa već postojećim molekulima POM.

Ozon, pri ispitivanim dozama omogućava nešto značajnije promene sadržaja frakcije POM koja se može oksidovati sa KMnO_4 u kiseloj sredini (smanjenje za 7-19% u odnosu na sirovu vodu) (slika 27b) u odnosu na promene u ukupnoj količini POM, izražene preko DOC vrednosti.



Slika 27. Promena (a) sadržaja DOC i (b) vrednosti PB u zavisnosti od primenjene doze ozona

Iako ispitivane doze ozona nisu dovele do kompletne mineralizacije POM, znatno su uticale na strukturu i prirodu POM, izraženu preko vrednosti UV_{254} i SUVA (slika 28).



Slika 28. Promena vrednosti (a) UV_{254} apsorbancije i (b) SUVA u zavisnosti od primenjene doze ozona

Ovakva opažanja su u skladu sa rezultatima Kleiser i Frimmel (2000). Sa povećanjem doze ozona u opsegu od 0,1-0,9 mg O₃/mg DOC mogu se zapaziti skokovite promene u sadržaju UV_{254} apsorbujućih materija. Odnosi C i C₀ vrednosti prikazani na slici 28a pokazuju da kada su primenjene doze od 0,1, 0,3 i 0,5 mg O₃/mg DOC beleži se porast UV_{254} apsorbancije (C/C₀ iznosi 1,15; 1,03 i 0,86, respektivno) u odnosu na vrednosti dobijene za netretiranu vodu i doze ozona 0,2, 0,4 mg O₃/mg DOC (C/C₀ iznosi 1,00; 0,89 i 0,70, respektivno). Dejstvo viših ispitivanih doza ozona (0,6, 0,8 i 0,9 mg O₃/mg DOC) znatno je

umanjilo vrednosti UV_{254} apsorbanije (redom za 41%, 45% i 32% u odnosu na sirovu vodu), verovatno usled dalje oksidacije aromatičnih i nezasićenih struktura POM. Skokovite promene vrednosti UV_{254} apsorbanije mogu biti posledica naizmeničnog raskidanja dvostrukih veza i aromatičnih struktura usled oksidativnog dejstva ozona na molekule POM (pri dozama 0,2, 0,4, 0,6, 0,8 i 0,9 mg O_3 /mg DOC) i formiranja novih struktura koje apsorbuju UV zračenje na 254 nm oksidacijom delova POM koje do tada nisu apsorbovale zračenje na ovoj talasnoj dužini (pri dozama 0,1, 0,3 i 0,5 mg O_3 /mg DOC), na šta ukazuju i drugi autori (*von Gunten, 2003a*).

Prethodnim istraživanjima (*poglavlja 6.1. i 6.2.2.*) pokazano je da se SUVA vrednost može primenjivati kao dobar indikator odnosa hidrofilnih i hidrofobnih POM. SUVA vrednosti u sirovoj vodi su se kretale u opsegu 3,96-6,85 $l \cdot mg^{-1} \cdot m^{-1}$ (tabela 37) što ukazuje na prisustvo pretežno hidrofobne huminske materije. Promene vrednosti SUVA u zavisnosti od primenjene doze ozona (slika 28b) pokazuju da je jedino najniža ispitivana doza ozona od 0,1 mg O_3 /mg DOC uslovlila povećanje SUVA vrednosti u odnosu na sirovu vodu ($C/C_0 = 1,27$) što ukazuje na porast količine hidrofobne frakcije POM nakon oksidacije. Može se pretpostaviti da je oksidacija POM ozonom pri dozi od 0,1-0,5 mg O_3 /mg DOC omogućila formiranje hidrofobnih neutralnih struktura srednje molekulske mase koje se lako uklanjaju u procesu koagulacije. Povećanjem doze ozona od 0,6-0,9 mg O_3 /mg DOC, uspostavlja se trend opadanja SUVA vrednosti (do 43%, u odnosu na sirovu vodu). Prema autorima *Swietlik i sar. (2004)* smanjenje SUVA vrednosti posledica je dalje oksidacije hidrofobne frakcije i povećanja udela hidrofilne frakcije POM. Vrednosti SUVA od 3,19-3,97 $l \cdot mg^{-1} \cdot m^{-1}$ koje su izmerene u ozoniranoj vodi nakon primene ispitivanih doza ozona ukazuju na prisustvo smeše hidrofobne i hidrofilne frakcije POM.

U tabeli 38 i na slikama 29 i 30 su prikazani rezultati merenja DOC, PB, UV_{254} apsorbanije i SUVA u sirovoj vodi, vodi nakon koagulacije sa $FeCl_3$ i nakon kombinovanog tretmana koji obuhvata predozonizaciju i koagulaciju sa $FeCl_3$.

Prilikom ispitivanja uticaja kombinovanog tretmana vode koji obuhvata predozonizaciju i koagulaciju sa $FeCl_3$, izvršeno je kombinovanje ova dva procesa na dva načina. Prvo je vršeno ispitivanje nižih doza ozona (do 0,1-0,5 mg O_3 /mg DOC) na efikasnost koagulacije dozom $FeCl_3$ (200 g $FeCl_3/m^3$) koja je odabrana na osnovu laboratorijskih testova (*poglavlje 6.2.1.*). Izvršeno je takođe i kombinovanje većih doza ozona (0,6-0,9 mg O_3 /mg DOC) u predozonizaciji i nižih doza $FeCl_3$ u procesu koagulacije (100 g $FeCl_3/m^3$), uz istovremenu recirkulaciju flokulacionog mulja. Ovo je urađeno sa ciljem da se ispita mogućnost smanjenja doze koagulantna koja se primenjuje, odnosno da se smanjenje doze koagulantna sa 200 g $FeCl_3/m^3$ na 100 g $FeCl_3/m^3$ kompenzuje primenom viših doza ozona u predtretmanu, uzimajući u obzir pozitivan efekat ozona na proces koagulacije na koji ukazuje veći broj autora (*Singer i sar., 2003; Kim i sar., 2005; Pei i sar., 2007*).

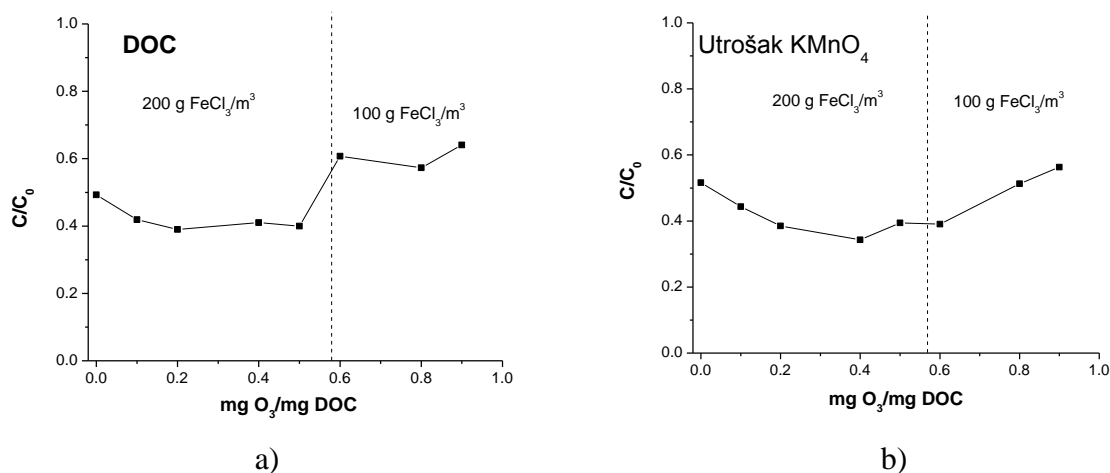
Na slici 29a prikazan je trend promene sadržaja DOC u zavisnosti od primenjenog tretmana. Proces koagulacije sa 200 g $FeCl_3/m^3$, bez oksidacionog predtretmana, omogućio je smanjenje vrednosti DOC za 51%, u odnosu na sirovu vodu (sa 6,90 mg C/l na 3,40 mg C/l). Primenom doza ozona od 0,1-0,5 mg O_3 /mg DOC u predtretmanu i koagulacije sa 200 g $FeCl_3/m^3$ postiže se nešto bolje smanjenje vrednosti DOC za maksimalno 58% ($C/C_0 = 0,39-0,42$), u odnosu na sirovu vodu. Međutim, s obzirom da su primenjene doze ozona od 0,1-0,5 mg O_3 /mg DOC imale veoma sličan uticaj na sadržaj DOC u samom procesu ozonizacije (C/C_0 u opsegu od 0,89-0,96, slika 27a) to je rezultovalo i njihovim sličnim uticajem na efikasnost procesa koagulacije. Zabeleženo smanjenje sadržaja DOC nakon koagulacije sa $FeCl_3$ uz primenu ozona u predtretmanu, može biti posledica reakcije između ozona i POM, pri čemu se kako ukazuju *Yan i sar. (2007)* formiraju hidrofobne neutralne strukture srednje molekulske mase koje se lako uklanjaju u procesu koagulacije.

Tabela 38. Uticaj različitih doza ozona na efikasnost uklanjanja POM procesom koagulacije sa FeCl_3

Primenjeni tretman	mg O_3 /mg DOC	DOC (mg/l)		PB (mg KMnO_4 /l)		UV_{254} (cm^{-1})		SUVA ($1 \text{ mg}^{-1} \text{ m}^{-1}$)		As ($\mu\text{g/l}$)	
		Ulaz (C_0)	Izlaz (C)	Ulaz (C_0)	Izlaz (C)	Ulaz (C_0)	Izlaz (C)	Ulaz (C_0)	Izlaz (C)	Ulaz (C_0)	Izlaz (C)
17	-	6,90	3,40	37,0	19,1	0,449	0,174	6,51	5,12	98,6	3,20
18	0,1	9,14	3,83	38,3	16,9	0,470	0,175	5,14	4,57	136	3,20
19	0,2	9,85	3,84	38,0	14,7	0,489	0,157	4,96	4,09	110	1,05
20	0,4	9,70	3,98	38,2	13,1	0,425	0,078	4,38	1,96	148	1,96
21	0,5	8,30	3,32	37,8	14,9	0,512	0,177	6,17	5,33	127	1,63
22	0,6	8,66	5,26	38,4	15,0	0,425	0,109	4,91	2,07	79,7	4,30
23	0,8	7,42	4,25	38,8	19,9	0,418	0,190	5,63	4,47	141	4,34
24	0,9	7,26	4,56	38,7	21,8	0,417	0,211	5,74	4,54	81,3	2,84

17: koagulacija 200 g FeCl_3/m^3 18: predozonizacija 0,9 g O_3/m^3 ; koagulacija 200 g FeCl_3/m^3 19: predozonizacija 2,2 g O_3/m^3 ; koagulacija 200 g FeCl_3/m^3 20: predozonizacija 4,3 g O_3/m^3 ; koagulacija 200 g FeCl_3/m^3 21: predozonizacija 4,4 g O_3/m^3 ; koagulacija 200 g FeCl_3/m^3 22: predozonizacija 5,4 g O_3/m^3 ; koagulacija 100 g FeCl_3/m^3 , recirkulacija flokulacionog mulja23: predozonizacija 6,4 g O_3/m^3 ; koagulacija 100 g FeCl_3/m^3 , recirkulacija flokulacionog mulja24: predozonizacija 6,6 g O_3/m^3 ; koagulacija 100 g FeCl_3/m^3 , recirkulacija flokulacionog muljaulaz (C_0)- sirova voda

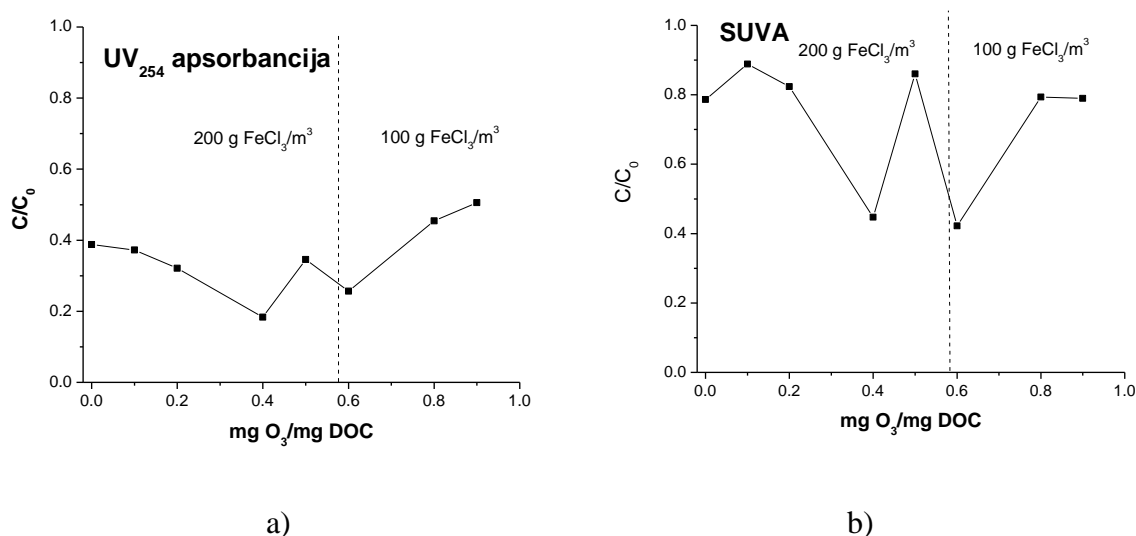
izlaz (C)- voda nakon kombinovanog tretmana predozonizacijom i koagulacijom

**Slika 29.** Uticaj različitih doza ozona u predozonizaciji na promenu sadržaja (a) DOC i (b) vrednosti PB u FeCl_3 koagulisanjoj vodi

Odnos krajnje i početne koncentracije DOC u koagulisanjoj vodi ($C/C_0 = 0,61$) ukazuje na to da je povećanje doze ozona na 0,6 mg $\text{O}_3/\text{mg DOC}$ u predtretmanu i smanjenje doze koagulantna na 100 g FeCl_3/m^3 izazvalo nagli pad efikasnosti uklanjanja DOC (uklonjeno je 39% u odnosu na sirovu vodu). Efikasnost tretmana slična je i pri primeni većih doza ozona u predozonizaciji (0,8 i 0,9 mg $\text{O}_3/\text{mg DOC}$) u kombinaciji sa koagulacijom sa 100 g FeCl_3/m^3 uz recirkulaciju flokulacionog mulja ($C/C_0 = 0,43$ i 0,37, respektivno). Može se zaključiti da

povećanje doze ozona u predozonizaciji (0,6-0,9 mg O₃/mg DOC) uz smanjenje doze koagulacionog sredstva ne doprinosi poboljšanju efikasnosti tretmana u uklanjanju POM, u odnosu na tretman koji obuhvata sam proces koagulacije 200 g FeCl₃/m³, kao i koagulaciju uz prethodnu ozonizaciju sa nižim dozama ozona (do 0,5 mg O₃/mg DOC), odnosno da se uvođenjem oksidacionog predtretmana pri višim ispitivanim dozama ozona ne može kompenzovati efekat smanjenja doze koagulanta. Može se pretpostaviti da zbog promene u veličini molekula, zastupljenosti funkcionalnih grupa, kao i povećanje hidrofilitnosti, do kojih dolazi nakon oksidacije POM pri visokim dozama ozona (Swietlik i sar., 2004; Li i sar., 2009), doza koagulanta od 100 g FeCl₃/m³ nije dovoljna da ovakve molekule ukloni.

Slika 29b prikazuje promene vrednosti PB nakon koagulacije i kombinovanog tretmana koji obuhvata koagulaciju uz predtretman ozonom. Proces koagulacije doveo je do smanjenja vrednosti PB od 48%, u odnosu na sirovu vodu. Primena predtretmana ozonom pri dozama od 0,1-0,5 mg O₃/mg DOC imalo je za posledicu uspostavljanje trenda smanjenja vrednosti PB nakon koagulacije. Ovakav rezultat može biti posledica promene strukture frakcije POM, oksidabilne u kiseljoj sredini (slika 27b), što omogućava njeno efikasno uklanjanje u procesu koagulacije. Dalje povećanje doze ozona na 0,6 mg O₃/mg DOC i smanjenje doze koagulanta na 100 g FeCl₃/m³ nije se odrazilo na promenu efikasnosti tretmana u uklanjanju POM izraženo preko PB. Međutim, veće doze ozona od 0,8 i 0,9 mg O₃/mg DOC u predozonizaciji, uzrokovale su opadanje efikasnosti procesa koagulacije sa 100 g FeCl₃/m³ u uklanjanju POM koje podležu oksidaciji sa KMnO₄ u kiseljoj sredini. Ovo može biti posledica promena u strukturi POM usled oksidacije sa visokim dozama ozona. Može se zaključiti da u reakciji ozona, pri navedenim dozama, sa POM nastaju hidrofilniji i polarniji molekuli manjih molekulskih masa koji se teže uklanjaju koagulacijom sa FeCl₃, što je u skladu sa zapažanjima drugih autora (Yan i sar., 2007).



Slika 30. Uticaj primene različitih doza ozona u predozonizaciji na promenu (a) UV₂₅₄ i (b) SUVA u FeCl₃ koagulisanjoj vodi

Procesom koagulacije sa 200 g FeCl₃/m³, bez prethodne ozonizacije vrednost UV₂₅₄ smanjena je za 61% u odnosu na sirovu vodu (slika 30a). Nakon primene predtretmana ozonom pri dozama od 0,1-0,4 mg O₃/mg DOC uspostavlja se trend opadanja vrednosti C/C₀ (0,37, 0,32 i 0,18 respektivno). Može se pretpostaviti da je sa povećanjem doze ozona došlo do povećanja oksidacije dela POM odgovornog za apsorpciju UV zračenja na 254 nm. Najveće smanjenje vrednosti UV₂₅₄ apsorpcije (za 82%, u odnosu na sirovu vodu) postignuto je pri primeni 0,4 mg O₃/mg DOC uz koagulaciju sa 200 g FeCl₃/m³. Dobijeni rezultati u skladu su sa rezultatima Yan i sar. (2007) koji su utvrdili da pri nižim dozama

ozon vodi formiranju dodatnih hidrofobnih neutralnih molekula POM srednjih molekulskih masa, što doprinosi njihovom boljem uklanjanju u procesu koagulacije. Dalje povećanje doze ozona na 0,5 mg O₃/mg DOC pri dozi koagulanta od 200 g FeCl₃/m³, kao i smanjenje doze koagulanta na 100 g FeCl₃/m³ uz povećanje doze ozona u predtretmanu (0,6-0,9 mg O₃/mg DOC) dovelo je do porasta vrednosti C/C₀ u odnosu na vrednosti izmerene pri dozi ozona od 0,4 mg O₃/mg DOC. Ovo može biti posledica usitnjavanja molekula POM nakon oksidativnog predtretmana visokim dozama ozona i nastajanja polarnijih struktura nižih molekulskih masa, što je u procesu koagulacije dovelo do slabljenja precipitacionih reakcija i do nižeg stepena uklanjanja. Dobijeni rezultati u skladu su sa zapažanjima *Yan i sar.* (2007).

Smanjenje SUVA vrednosti procesom koagulacije sa 200 g FeCl₃/m³ iznosilo je svega 21%, u odnosu na sirovu vodu. Kao što se iz rezultata predstavljenih na slici 30 može videti, trend promena SUVA vrednosti, prati promene UV₂₅₄ apsorpcije. Najbolju efikasnost u smanjenju sadržaja hidrofobne frakcije POM omogućava primena koagulacije sa 200 g FeCl₃/m³ uz oksidacioni predtretman sa 0,4 mg O₃/mg DOC (smanjenje za 55%). SUVA vrednost od 1,96 l mg⁻¹ m⁻¹, određena pri ovim uslovima tretmana ukazuje da u koagulisanjoj vodi zaostaju uglavnom organske materije hidrofilnog karaktera.

Na osnovu svega izloženog može se konstatovati da različite doze ozona, u opsegu od 0,1-0,5 mg O₃/mg DOC, nisu pokazale značajne međusobne razlike u uticaju na smanjenje sadržaja DOC koagulacijom. Naime, efikasnost uklanjanja DOC koja je postignuta pri procesu koagulacije uz predozonizaciju sa ovim dozama ozona je slična i iznosi oko 60%, u odnosu na sirovu vodu (tabela 38). Međutim, poređenjem sa efikasnošću procesa koagulacije sa 200 g FeCl₃/m³ bez predtretmana, pri kojem se postiže smanjenje DOC za 51%, u odnosu na sirovu vodu, jasno je da predozonizacija doprinosi u uklanjanju POM. Takođe, uzimajući u obzir sve rezultate dobijene merenjem parametara koji karakterišu strukturu prirodnih organskih materija, može se zaključiti da je tretman koji obuhvata primenu doze ozona od 0,4 mg O₃/mg DOC u predozonizaciji i 200 g FeCl₃/m³ u koagulaciji omogućio najveći stepen uklanjanja POM iz ispitivane vode (smanjenje PB, UV₂₅₄ apsorpcija i SUVA za 66%, 82% i 55%, respektivno, u odnosu na sirovu vodu). Navedeni tretman ima daleko veću efikasnost, u odnosu na efikasnost koju je moguće postići procesom koagulacije bez oksidacionog predtretmana (smanjenje PB, UV₂₅₄ apsorpcija i SUVA za 48%, 61% i 21%, respektivno, u odnosu na sirovu vodu). Dobijeni rezultat je u skladu sa literarnim podacima o opsegu doza ozona koje dovode do najboljih efekata koagulacije (0,4-0,8 mg O₃/mg TOC) (*Singer, 1990*).

Kako je već navedeno, procesom koagulacije sa 200 g FeCl₃/m³ postignuto smanjenje koncentracije arsena u vodi za više od 95%. Iz literature je poznato da se primenom oksidacionog predtretmana (ozon), efikasnost procesa koagulacije u smanjenju sadržaja arsena može samo povećati (*Lee i sar., 2003*) zbog oksidacije As(III) u As(V). Nakon predozonizacije sa 0,1-0,9 mg O₃/mg DOC i koagulacije sa 100-200 g FeCl₃/m³ sadržaj arsena u koagulisanjoj vodi bio je za 96-99% niži od koncentracije u sirovoj vodi. Pri ovim tretmanima, koncentracija arsena u koagulisanjoj vodi bila je niža od 5 µg/l.

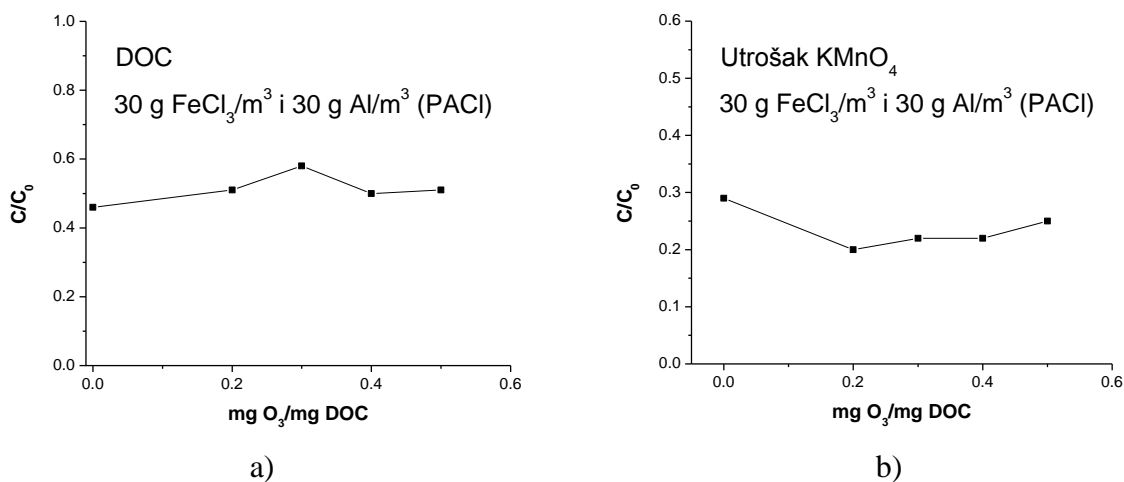
U tabeli 31 i na slikama 35 i 36 su prikazani rezultati merenja promene sadržaja DOC i vrednosti PB, UV₂₅₄ apsorpcije, SUVA i arsena u sirovoj i vodi nakon koagulacije sa FeCl₃ i PACl, kao i nakon kombinovanog tretmana koji obuhvata predozonizaciju i koagulaciju sa FeCl₃/PACl.

Tabela 39. Uticaj različitih doza ozona na efikasnost uklanjanja POM i arsena procesom koagulacije sa FeCl_3 u kombinaciji sa PACl

Primenjeni tretman	mg O_3 /mg DOC	DOC (mg/l)		PB (mg KMnO_4 /l)		UV ₂₅₄ (cm^{-1})		SUVA ($1 \text{ mg}^{-1} \text{ m}^{-1}$)		As ($\mu\text{g/l}$)	
		Ulaz (C_0)	Izlaz (C)	Ulaz (C_0)	Izlaz (C)	Ulaz (C_0)	Izlaz (C)	Ulaz (C_0)	Izlaz (C)	Ulaz (C_0)	Izlaz (C)
25	-	6,44	2,94	36,1	10,5	0,416	0,050	6,46	1,70	88,5	3,53
26	0,2	12,4	6,36	38,3	7,75	0,432	0,023	3,48	0,36	84,4	3,10
27	0,3	10,3	6,43	38,0	8,30	0,408	0,005	3,96	0,08	91,6	2,43
28	0,4	9,29	4,63	39,2	8,80	0,410	0,004	4,41	0,09	81,7	1,95
29	0,5	8,29	4,21	38,2	9,45	0,404	0,001	4,87	0,02	91,6	3,44

25: koagulacija 30 g FeCl_3/m^3 i 30 g Al/m^3 (PACl), recirkulacija flokulacionog mulja, zeolit (10 g/ m^3)
 26: predozonizacija 3,0 g O_3/m^3 ; koagulacija 30 g FeCl_3/m^3 i 30 g Al/m^3 (PACl), recirkulacija flokulacionog mulja, zeolit (10 g/ m^3)
 27: predozonizacija 3,1 g O_3/m^3 koagulacija 30 g FeCl_3/m^3 i 30 g Al/m^3 (PACl), recirkulacija flokulacionog mulja, zeolit (10 g/ m^3)
 28: predozonizacija 3,6 g O_3/m^3 ; koagulacija 30 g FeCl_3/m^3 i 30 g Al/m^3 (PACl), recirkulacija flokulacionog mulja, zeolit (10 g/ m^3)
 29: predozonizacija 4,3 g O_3/m^3 ; koagulacija 30 g FeCl_3/m^3 i 30 g Al/m^3 (PACl), recirkulacija flokulacionog mulja, zeolit (10 g/ m^3)

ulaz (C_0)- sirova voda
 izlaz (C)- voda nakon kombinovanog tretmana predozonizacijom i koagulacijom

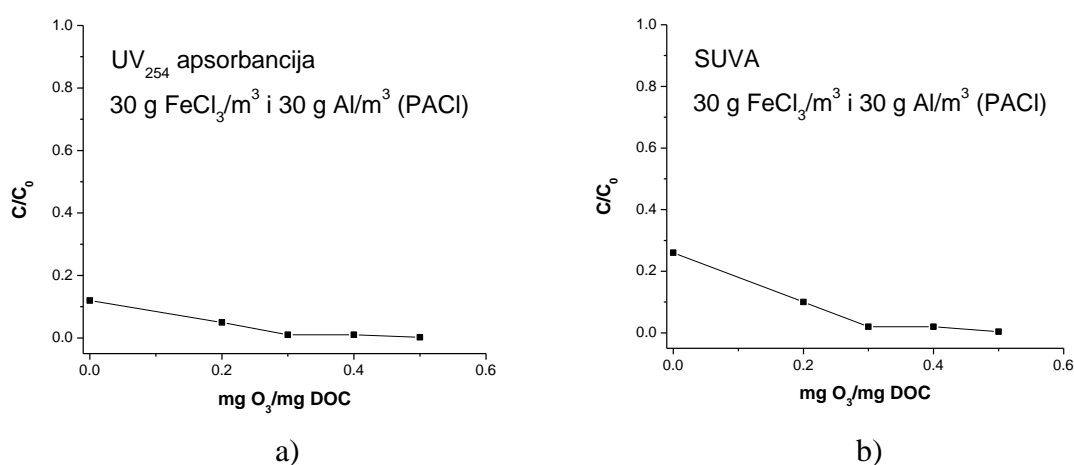
**Slika 31.** Uticaj različitih doza ozona u predozonizaciji na promenu (a) sadržaja DOC i (b) vrednosti PB u vodi koagulisanog sa FeCl_3 u kombinaciji sa PACl

Primenom procesa koagulacije sa kombinacijom koagulanata pri dozi od 30 g FeCl_3/m^3 i 30 g Al/m^3 (PACl) može se postići smanjenje sadržaja DOC od 54%. C/C_0 vrednosti predstavljene na slici 31a, koje se kreću u opsegu od 0,50-0,62, ukazuju na to da primenjene doze ozona od 0,2-0,5 mg O_3 /mg DOC nemaju uticaja na efikasnost koagulacije sa kombinacijom koagulanata u smanjenju sadržaja DOC. Ovakvi rezultati ukazuju na to da ozon drugačije utiče na koagulaciju sa kombinacijom koagulanata u smanjenju sadržaja DOC, u odnosu na doprinos koji ima na uklanjanje DOC, kada se u koagulaciji primenjuje samo

FeCl_3 (tabela 38, slika 29a). *Yan i sar.* (2008) takođe ukazuju na to da predozonizacija ima uticaja na efikasnost procesa koagulacije sa FeCl_3 u uklanjanju DOC, dok se primenom ovog oksidacionog predtretmana u manjoj meri može uticati na efikasnost koagulacije sa PACl, odnosno $\text{FeCl}_3/\text{PACl}$.

Ispitivane doze ozona od 0,2-0,5 mg $\text{O}_3/\text{mg DOC}$ nisu pokazale značajne međusobne razlike u delovanju na proces koagulacije sa $\text{FeCl}_3/\text{PACl}$ (uz recirkulaciju flokulacionog mulja i adsorpciju na zeolitu) u pogledu smanjenja PB vrednosti ($C/C_0 = 0,20-0,25$).

Iz tabele 39 se može uočiti da se vrednosti PB za koagulisanu vodu kreću u opsegu od 7,75-9,45 mg KMnO_4/l . Ako se ovi rezultati uporede sa rezultatima tretmana koji su obuhvatali primenu istih doza ozona (0,2-0,5 mg $\text{O}_3/\text{mg DOC}$) i FeCl_3 kao koagulanata (vrednosti PB u koagulisanj vodi 13,1-14,9 mg KMnO_4/l), može se zaključiti da se kombinacijom koagulanata ($\text{FeCl}_3/\text{PACl}$) postiže daleko bolja efikasnost (za 15-20%) uklanjanja POM koje se mogu oksidovati sa KMnO_4 u kiselj sredini, u odnosu na koagulaciju sa FeCl_3 .



Slika 32. Uticaj primene različitih doza ozona u predozonizaciji na promenu (a) UV_{254} i (b) SUVA u vodi koagulisanj sa FeCl_3 u kombinaciji sa PACl

Odnos vrednosti UV_{254} apsorbcije (0,002-0,12) i SUVA (0,004-0,26) u sirovoj vodi i nakon koagulacije sa $\text{FeCl}_3/\text{PACl}$ (slika 32) ukazuju da se sa kombinacijom koagulanata može postići visoka efikasnost u uklanjanju hidrofobne i aromatične frakcije POM.

Vrednost UV_{254} apsorbcije smanjuje se pri ovoj koagulaciji, bez oksidacionog predtretmana za 88%, a SUVA vrednost za 74%, u odnosu na sirovu vodu. Ozon pri dozama od 0,2-0,5 mg $\text{O}_3/\text{mg DOC}$ povećava stepen uklanjanja UV_{254} apsorbujuće frakcije POM koagulacijom sa 30 g FeCl_3/m^3 i 30 g Al/m^3 (PACl). U tretiranoj vodi nakon ovih procesa vrednost UV_{254} apsorbcije manja je za više od 95%, dok se SUVA vrednost smanjuje za više od 90%, u odnosu na sirovu vodu. Ovakva efikasnost procesa koagulacije je značajno veća u odnosu na koagulaciju sa 200 g FeCl_3/m^3 , pri istim dozama ozona, pri čemu se postiže maksimalno smanjenje UV_{254} apsorbcije i SUVA za 82% i 55% respektivno (tabela 38, slika 30a,b).

Bolja efikasnost kombinacije koagulanata u smanjenju sadržaja UV_{254} apsorbujućih materija i SUVA može biti posledica povećanja hidrofilitnosti POM, pri reakciji sa ozonom, u odnosu na molekule prisutne u sirovoj vodi (slika 28). Kao što je već istaknuto u poglavlju 6.2.1., koagulant na bazi gvožđa ima veći afinitet ka hidrofobnim frakcijama POM (*Yan i sar.*, 2006), za razliku od $\text{FeCl}_3/\text{PACl}$ koji pored hidrofobne, omogućava i uklanjanje većeg dela hidrofilne frakcije POM.

Poređenjem učinka dve ispitivane vrste koagulanata uz primenu ozona u predtretmanu može se zaključiti da se u odnosu na tretman sa FeCl_3 (0,2-0,4 mg $\text{O}_3/\text{mg DOC}$; 200 g

FeCl_3/m^3) pri kojima se postiže smanjenje sadržaja DOC, PB, UV_{254} apsorbancije i SUVA za oko 59%, 66%, 82% i 55%, respektivno, primenom duplo manje doze ozona (0,2-0,4 mg $\text{O}_3/\text{mg}/\text{DOC}$) i manje količine koagulanata (30 g FeCl_3/m^3 i 30 g Al/m^3) postiže veća efikasnost tretmana (smanjenje DOC, PB, UV_{254} apsorbancije i SUVA za 49%, 80%, 95% i 90%, respektivno). Veća efikasnost kombinacije koagulanata u uklanjanju POM najverovatnije je posledica mehanizma koagulacije PACl (poglavlje 6.2.1.), koji u vodi sa visokim alkalitetom (tabela 24) pokazuje bolje osobine koagulacije pri pH $7,0 \pm 0,1$, u odnosu na FeCl_3 . Dobijeni rezultati su u skladu sa rezultatima laboratorijskih ispitivanja, kao i sa zaključcima drugih autora (Yan i sar., 2008)

Koncentracija arsena u koagulisanoj vodi nakon predtretmana ozonom (0,2-0,5 mg $\text{O}_3/\text{mg}/\text{DOC}$) i koagulacije sa $\text{FeCl}_3/\text{PACl}$ (30 g FeCl_3/m^3 i 30 g Al/m^3) bio je niži od 5 $\mu\text{g}/\text{l}$. Zabeležena efikasnost smanjenja bila je veća od 95%, što je u skladu sa očekivanjima i sa rezultatima dobijenim u prethodnim ispitivanjima (poglavlja 6.2.1. i 6.2.2.).

6.3.2. Uticaj primene ozona u predtretmanu i koagulacije sa FeCl_3 i $\text{FeCl}_3/\text{PACl}$ na sadržaj prekursora sporednih proizvoda oksidacije POM

6.3.2.1. Uticaj predozonizacije i koagulacije na potencijal formiranja trihalometana

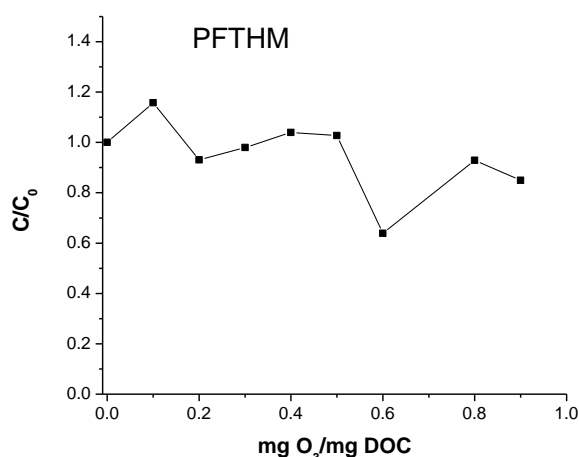
Srednje vrednosti merenja potencijala formiranja THM pre i nakon ozonizacije različitim dozama ozona za četiri praćena jedinjenja iz grupe THM, kao i za ukupne THM, prikazani su u tabeli 40. Odnosi vrednosti PFTHM pre i nakon tretmana različitim dozama ozona grafički su predstavljeni na slici 33.

Tabela 40. Uticaj različitih doza ozona na potencijal formiranja THM

mg $\text{O}_3/\text{mg}/\text{DOC}$	PFH ($\mu\text{g}/\text{l}$)		PFBDM ($\mu\text{g}/\text{l}$)		PFBHM ($\mu\text{g}/\text{l}$)		PFB ($\mu\text{g}/\text{l}$)		PFTHM ($\mu\text{g}/\text{l}$)	
	Ulaz (C_0)	Izlaz (C)	Ulaz (C_0)	Izlaz (C)	Ulaz (C_0)	Izlaz (C)	Ulaz (C_0)	Izlaz (C)	Ulaz (C_0)	Izlaz (C)
0,1	389	437	44,9	63,4	3,26	5,41	<MDL*	0,30	437	506
0,2	496	453	46,2	50,5	3,60	5,04	<MDL*	0,10	546	508
0,3	461	432	31,8	44,9	3,58	7,55	<MDL*	<MDL*	496	484
0,4	513	516	46,8	56,2	4,38	7,04	<MDL*	<MDL*	564	579
0,5	400	385	40,9	60,6	2,83	9,17	<MDL*	0,34	443	455
0,6	459	273	32,3	37,1	1,89	4,84	<MDL*	<MDL*	493	315
0,8	445	403	45,3	50,0	2,94	5,92	<MDL*	0,08	493	458
0,9	428	354	54,2	52,9	4,10	6,39	<MDL*	0,14	486	413

ulaz (C_0)- sirova voda
 izlaz (C)- voda nakon tretmana ozonom
 *MDL – detekcioni limit metode

Na osnovu rezultata prikazanih na slici 33 može se konstatovati da se vrednosti C/C_0 odnosa za PFTHM kreću u opsegu od 0,64, pri dozi ozona od 0,6 mg O_3 /mg DOC do 1,16, pri dozi od 0,1 mg O_3 /mg DOC. Može se pretpostaviti da je povećanje sadržaja prekursora THM ($C/C_0 = 1,16$), u odnosu na sirovu vodu, posledica delimične oksidacije POM ozonom, pri čemu dolazi do formiranja novog hidrofobnog prekursorskog materijala, koji je prijemčiv za reakcije sa hlorom, što je u skladu sa promenama UV_{254} apsorbancije pri ovoj dozi ozona (slika 28a). Oksidacija ozonom pri dozama 0,2-0,5 mg O_3 /mg DOC u reakciji sa POM gotovo da ne menjaju vrednosti PFTHM u odnosu na vrednost izmerenu u sirovoj vodi ($C/C_0 \sim 1$).



Slika 33. Uticaj različitih doza ozona na promenu sadržaja prekursora THM

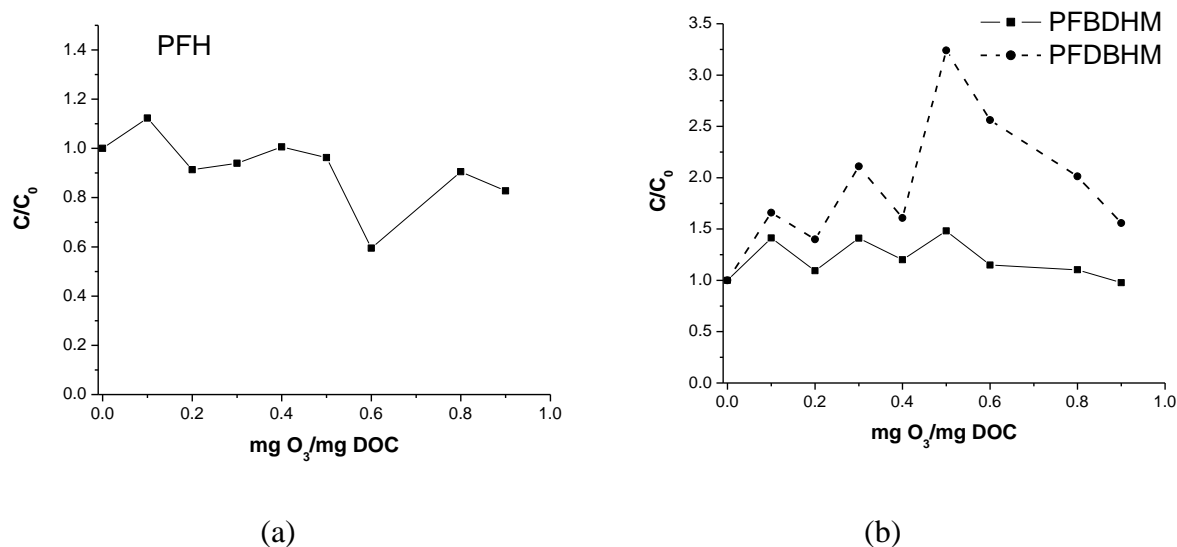
Može se pretpostaviti da ove doze ozona, pored toga što deluju na hidrofobnu frakciju POM i dovode do eliminisanja reaktivnih nukleofilnih mesta na molekulima POM, pogodnih za supstituciju hlorom i formiranje THM (*Glaze i sar., 1982; Reckhow i sar., 1986*), omogućavaju i reakciju sa hidrofilnom frakcijom POM, pri čemu se ona aktivira (*Galapate i sar., 2001*). Na osnovu odnosa $C/C_0 \sim 1$ može se pretpostaviti da se razgradnja prekursorskog materijala koji je već prisutan u vodi, kao i formiranje novog prekursorskog materijala THM odvija u isto vreme. Maksimalno smanjenje vrednosti PFTHM u odnosu na sirovu vodu (za 36%) postignuto je primenom doze ozona od 0,6 mg O_3 /mg DOC.

Promena vrednosti potencijala formiranja hloroforma (PFH) u zavisnosti od primenjene doze ozona u tretmanu (slika 34a) u velikoj meri utiče na promenu vrednosti potencijala formiranja ukupnih trihalometana.

Delovanje minimalne ispitivane doze ozona od 0,1 mg O_3 /mg DOC imalo je za posledicu povećanje vrednosti PFH za 12%, u odnosu na sirovu vodu. Maksimalno smanjenje sadržaja prekursora hloroforma (za 41% u odnosu na sirovu vodu) postignuto je nakon tretmana vode ozonom pri dozi od 0,6 mg O_3 /mg DOC. Razgradnja prekursorskog materijala hloroforma koji je već prisutan u vodi, kao i formiranje novog prekursorskog materijala pri dozama ozona od 0,2-0,5 mg O_3 /mg DOC odvijala se u isto vreme na šta ukazuje vrednost odnosa $C/C_0 \sim 1$.

Potencijal formiranja bromovanih THM (BDHM, DBHM i bromoforma) nakon ozonizacije menja se na drugačiji način u odnosu na PFH. Vrednosti PFBDHM su se nakon tretmana ozonom pri dozama u opsegu od 0,1-0,8 mg O_3 /mg DOC povećale u odnosu na vrednosti izmerene u sirovoj vodi (slika 34b), a nakon primene 0,9 mg O_3 /mg DOC vrednost PFBDHM ostaje nepromenjena. Izmerene vrednosti PFBDHM u ozoniranoj vodi bile su u granicama od 37,1-60,6 $\mu\text{g/l}$. Maksimalno povećanje vrednosti PFBDHM iznosilo je 48%, u odnosu na sirovu vodu i detektovano je nakon primene doze od 0,5 mg O_3 /mg DOC. U tom slučaju došlo je i do manjeg porasta vrednosti PFTHM (za 3% u odnosu na sirovu vodu)

budući da su prekursori BDHM drugi po zastupljenosti u prekursorskom materijalu THM (slika 13).



Slika 34. Uticaj različitih doza ozona na promenu sadržaja prekursora (a) hloroforma i (b) bromdihlormetana i dibromhlormetana

Ozonizacija pri ispitivanim dozama ozona dovela je do povećanja sadržaja prekursora DBHM, pa su u ozoniranoj vodi detektovane više vrednosti PFDBHM u odnosu na rezultate merenja dobijene u sirovoj vodi (slika 34b). Kao i u slučaju PFBDHM, do najizraženijeg povećanja vrednosti potencijala formiranja DBHM ($C/C_0 = 3,24$) došlo je nakon primene doze ozona od 0,5 $\text{mg O}_3/\text{mg DOC}$. U tom slučaju izmerena je i maksimalna izlazna vrednost PFDBHM od 9,17 $\mu\text{g/l}$ koja je u manjoj meri uticala na vrednost PFTHM (455 $\mu\text{g/l}$) u datom slučaju (tabela 40).

Bromoform u sirovoj vodi nije detektovan (tabela 40). Nakon ozonizacije vode došlo je do promena vrednosti PFB pa je u većini slučajeva bromoform detektovan, i to u koncentracijama od 0,08-0,30 $\mu\text{g/l}$, što je zanemarljivo u odnosu na vrednost PFTHM.

Na osnovu prikazanih rezultata merenja potencijala formiranja pojedinačnih i ukupnih trihalometana može se zaključiti da je ozonizacijom prisutnih POM došlo do promena u karakteristikama organske materije koje su dovele do formiranja većeg broja aktivnih mesta pogodnih za reakciju sa bromom, te je stoga u ozoniranim uzorcima povećan sadržaj prekursora bromovanih nusprodukata. Ovakvi rezultati su u skladu sa zapažanjima autora *Hua i Reckhow (2007)* prema kojima brom pokazuje veću reaktivnost, iskazanu preko formiranja THM, sa hidrofilnim materijama niže molekulske mase nego sa hidrofobnim jedinjenjima veće molekulske mase, prekursorima hlorovanih THM. Takođe, reakcijom Br^- jona sa hlorom nastaje HOBr koja je 20 puta reaktivnija od HOCl (*Uyak i Toroz, 2007*). Veća reaktivnost HOBr, kao i to što u vodi zaostaju POM koje su manje podložne reakciji sa hlorom, mogu biti razlog za povećanje sadržaja bromovanih THM nakon procesa ozonizacije. Ozonizacija višim dozama ozona ($>0,5 \text{ mg O}_3/\text{mg DOC}$) koje dovode do nastanka hidrofilne materije pogodne za reakciju sa bromom, omogućuje i razaranje nukleofilnih mesta na hidrofobnoj materiji što pogoduje smanjenju vrednosti potencijala formiranja hloroforma, dominantne vrste THM, a na taj način obezbeđuje i redukciju vrednosti PFTHM (pri dozi od 0,6 $\text{mg O}_3/\text{mg DOC}$ postignuto je najveće smanjenje PFTHM za 36% u odnosu na sirovu vodu).

Srednje vrednosti merenja potencijala formiranja pojedinačnih, kao i ukupnih trihalometana, u sirovoj i tretiranoj vodi (koagulacija sa FeCl_3 sa i bez predozonizacije) su prikazani u tabeli 41.

Tabela 41. Uticaj različitih doza ozona na efikasnost uklanjanja prekursora THM procesom koagulacije sa FeCl_3

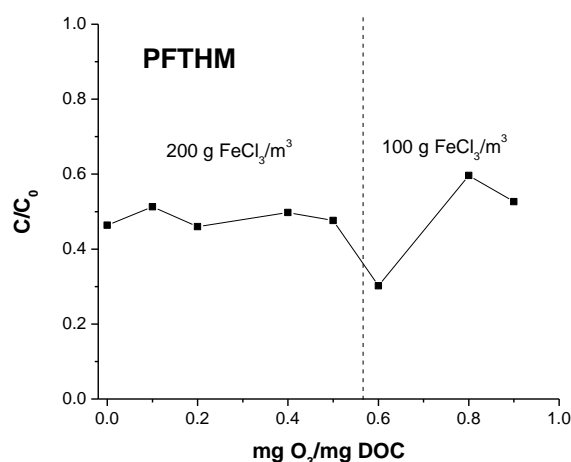
Primenjeni tretman	mg O_3 /mg DOC	PFH ($\mu\text{g/l}$)		PFBDM ($\mu\text{g/l}$)		PFBHM ($\mu\text{g/l}$)		PFB ($\mu\text{g/l}$)		PFTHM ($\mu\text{g/l}$)	
		Ulaz (C_0)	Izlaz (C)	Ulaz (C_0)	Izlaz (C)	Ulaz (C_0)	Izlaz (C)	Ulaz (C_0)	Izlaz (C)	Ulaz (C_0)	Izlaz (C)
17	0	438	193	38,4	26,5	2,62	2,86	<MDL*	<MDL*	479	222
18	0,1	389	159	44,9	54,6	3,26	10,2	<MDL*	0,50	437	224
19	0,2	496	183	46,2	54,7	3,60	13,2	0,07	0,63	546	251
20	0,4	513	195	46,8	55,7	4,38	10,5	<MDL*	<MDL*	557	277
21	0,5	400	150	40,9	50,1	2,83	10,5	<MDL*	0,35	443	211
22	0,6	459	105	32,3	41,5	1,89	10,1	<MDL*	<MDL*	493	149
23	0,8	445	230	45,3	55,2	2,94	8,44	<MDL*	0,15	493	294
24	0,9	428	185	54,2	59,4	4,10	10,9	<MDL*	0,29	486	256

17: koagulacija 200 g FeCl_3/m^3
 18: predozonizacija 0,9 g O_3/m^3 ; koagulacija 200 g FeCl_3/m^3
 19: predozonizacija 2,2 g O_3/m^3 ; koagulacija 200 g FeCl_3/m^3
 20: predozonizacija 4,3 g O_3/m^3 ; koagulacija 200 g FeCl_3/m^3
 21: predozonizacija 4,4 g O_3/m^3 ; koagulacija 200 g FeCl_3/m^3
 22: predozonizacija 5,4 g O_3/m^3 ; koagulacija 100 g FeCl_3/m^3 , recirkulacija flokulacionog mulja
 23: predozonizacija 6,4 g O_3/m^3 ; koagulacija 100 g FeCl_3/m^3 , recirkulacija flokulacionog mulja
 24: predozonizacija 6,6 g O_3/m^3 ; koagulacija 100 g FeCl_3/m^3 , recirkulacija flokulacionog mulja

ulaz (C_0)- sirova voda
 izlaz (C)- voda nakon kombinovanog tretmana predozonizacijom i koagulacijom

*MDL – detekcioni limit metode

Na slici 35 je prikazana promena vrednosti PFTHM nakon tretmana vode procesom koagulacije sa FeCl_3 i kombinovanim procesom predozonizacije i koagulacije. Može se uočiti da je bez obzira na primenjenu dozu ozona i koagulantu u ispitivanim tretmanima omogućeno smanjenje vrednosti PFTHM u odnosu na sirovu vodu.

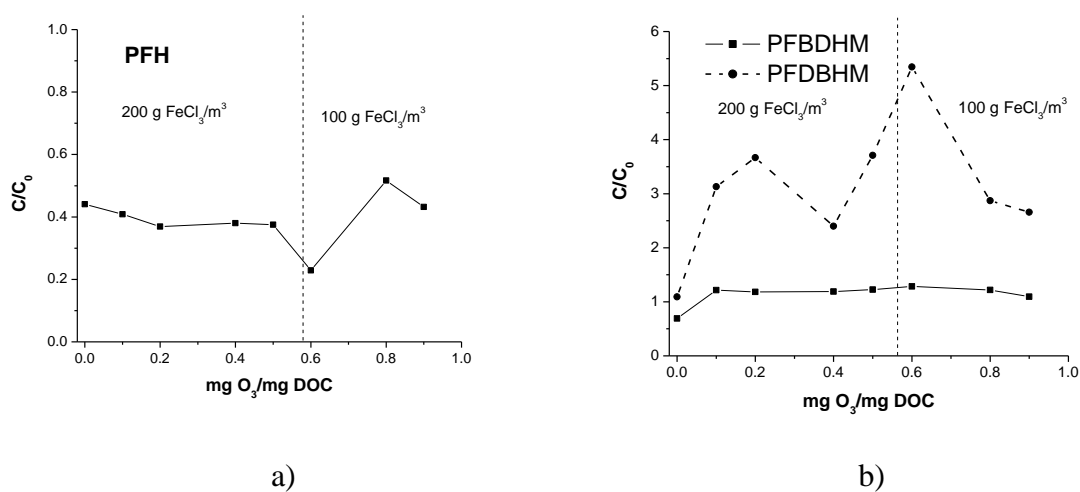


Slika 35. Uticaj različitih doza ozona u predozonizaciji na promenu sadržaja prekursora THM u FeCl_3 koagulisanjoj vodi

Smanjenje vrednosti PFTHM nakon tretmana koagulacijom sa $200 \text{ g FeCl}_3/\text{m}^3$ iznosilo je 54% u odnosu na sirovu vodu. Primena predozonizacije u dozama od 0,1-0,5 $\text{mg O}_3/\text{mg DOC}$ nije omogućila povećanje efikasnosti koagulacije sa (smanjenje PFTHM za 49-54%, u odnosu na sirovu vodu) u odnosu na efikasnost postignutu koagulacijom sa $200 \text{ g FeCl}_3/\text{m}^3$, bez predtretmana (slika 35).

Povećavanje doze ozona, uz smanjenje doze koagulantne ne dovodi do uspostavljanja konstantnog trenda promene vrednosti PFTHM. Maksimalno smanjenje vrednosti PFTHM u iznosu od 70%, u odnosu na sirovu vodu, ostvareno je primenom doze ozona od 0,6 $\text{mg O}_3/\text{mg DOC}$ i koagulacije sa $100 \text{ g FeCl}_3/\text{m}^3$ uz recirkulaciju flokulacionog mulja. Nakon ovog tretmana u koagulisanjoj vodi je izmerena vrednost PFTHM od $149 \mu\text{g/l}$. Smanjenje doze koagulantne nije se odrazilo negativno na efikasnost koagulacionog tretmana. Može se pretpostaviti da je nastanak prekursora THM usled delimične oksidacije POM i aktivacije hidrofilne materije nakon uvođenja date doze ozona u tretman (*Galapate i sar., 2001*) u određenoj meri kompenzovan oksidacijom prekursora THM ozonom koji se manifestuje smanjenjem vrednosti PFTHM. Sa povećanjem primenjene doze ozona na 0,8 i 0,9 $\text{mg O}_3/\text{mg DOC}$ dolazi do smanjenja efikasnosti procesa koagulacije sa $100 \text{ g FeCl}_3/\text{m}^3$, u odnosu na tretmane koji obuhvataju primenu nižih doza ozona u predtretmanu i veće doze koagulantne ($200 \text{ g FeCl}_3/\text{m}^3$). Ovakav rezultat može biti posledica smanjenja podložnosti ozoniranog prekursorskog materijala koagulacionom tretmanu sa manjom dozom koagulantne. Zbog toga što je došlo do porasta hidrofilnosti molekula POM, usled oksidacije sa visokim dozama ozona, došlo je do smanjenja efikasnosti koagulacije i flokulacije, na šta ukazuju i drugi autori (*Yan i sar., 2007*).

Kombinovanje procesa predozonizacije sa koagulacijom pomoću FeCl_3 imalo je za rezultat smanjenje potencijala formiranja hloroforma. Smanjenje vrednosti PFH nakon koagulacionog tretmana ($200 \text{ g FeCl}_3/\text{m}^3$) iznosilo je 56%, u odnosu na sirovu vodu (slika 36a). Opseg smanjenja vrednosti PFH nakon koagulacije sa predozonizacijom ispitivanim dozama ozona kretao se u opsegu od 48-77% u odnosu na sirovu vodu. Kao najefikasniji, u pogledu smanjenja sadržaja prekursora hloroforma, pokazao se tretman koji obuhvata primenu doze ozona od 0,6 $\text{mg O}_3/\text{mg DOC}$ u predozonizaciji i $100 \text{ g FeCl}_3/\text{m}^3$ u procesu koagulacije, uz recirkulaciju flokulacionog mulja. Pri ovim uslovima tretmana sadržaj prekursora hloroforma u koagulisanjoj vodi je sa $469 \mu\text{g/l}$ smanjen na $105 \mu\text{g/l}$.



Slika 36. Uticaj različitih doza ozona u predozonizaciji na promene sadržaja prekursora (a) hloroforma i (b) bromdihlormetana i dibromhlormetana u FeCl_3 koagulisanjoj vodi

Oksidacija ozonom dovela je do povećanja koncentracije prekursora bromovanih THM (tabela 40, slika 34b), u odnosu na sadržaj u sirovoj vodi. Nakon koagulacije sa FeCl_3 uz predhodnu ozonizaciju ispitivanim dozama ozona, takođe su detektovane više vrednosti potencijala formiranja bromovanih THM u poređenju sa vrednostima izmerenim nakon koagulacije bez predtretmana (slika 36b).

Koagulacija sa $200 \text{ g FeCl}_3/\text{m}^3$ bez predozonizacije omogućilo je smanjenje vrednosti PFBDHM za 31%, u odnosu na sirovu vodu. Uvođenje ozona u tretman vode dovelo je do povećanja vrednosti PFBDHM u tretiranoj vodi za 10-28% u odnosu na sirovu vodu. Ovakve promene u vrednostima PFBDHM su u manjoj meri uticale na povećanje vrednosti PFTHM. Najniži sadržaj prekursora BDHM izmeren je nakon kombinovanog tretmana predozonizacijom dozom ozona od $0,6 \text{ mg O}_3/\text{mg DOC}$ i koagulacijom dozom koagulanta od $100 \text{ g FeCl}_3/\text{m}^3$ i iznosio je $41,5 \text{ }\mu\text{g/l}$. Pri ovim uslovima tretmana je izmerena i najniža vrednost PFDBHM od $10,1 \text{ }\mu\text{g/l}$. Maksimalna vrednost PFDBHM ($13,2 \text{ }\mu\text{g/l}$) izmerena je u koagulisanjoj vodi nakon tretmana koji obuhvata primenu $0,2 \text{ mg O}_3/\text{mg DOC}$ i $200 \text{ g FeCl}_3/\text{m}^3$ (tabela 41). Fluktuacije vrednosti PFB nakon tretmana koagulacijom i kombinovanog tretmana ozonizacijom i koagulacijom nisu uticale na vrednosti PFTHM s obzirom na to da su izmerene vrednosti PFB u koagulisanjoj vodi nakon bilo kog primenjenog tretmana bile manje od $1 \text{ }\mu\text{g/l}$ (tabela 41).

Na osnovu prikazanih rezultata može se zaključiti da je kombinovanje procesa koagulacije sa FeCl_3 i predozonizacije dovelo do smanjenja sadržaja prekursora hlorovanih THM, ali do istovremenog povećanja mogućnosti formiranja bromovanih THM. Ovo se može objasniti time da je jedan deo hidrofobne frakcije POM, koja je pogodna za reakciju sa hlorom, uspešno uklonjen procesom koagulacije, dok je drugi deo oksidacijom ozonom preveden u polarnije hidrofilne molekule. Uklanjanje hidrofilne frakcije koja nastaje dejstvom ozona na POM često je otežano i nedovoljno u procesu koagulacije usled male mase hidrofilnih molekula i veće polarnosti (Yan i sar., 2007), te ova frakcija ima tendenciju zadržavanja u tretiranoj vodi. Krajnji rezultat može biti povećano formiranje bromovanih THM usled veće reaktivnosti hidrofilne POM sa bromom u odnosu na hlor (Hua i Reckhow, 2007; Chowdhury i sar., 2009). Najveća efikasnost koagulacije u smanjenju prekursora THM postiže se primenom $100 \text{ g FeCl}_3/\text{m}^3$ uz predozonizaciju sa $0,6 \text{ mg O}_3/\text{mg DOC}$ (smanjenje PFTHM za 70%, u odnosu na sirovu vodu)

U tabeli 42 date su srednje vrednosti merenja potencijala formiranja pojedinačnih i ukupnih trihalometana, u sirovoj i tretiranoj vodi (koagulacija sa $\text{FeCl}_3/\text{PACl}$ sa i bez predozonizacije).

Na slikama 37 i 38 je prikazana promena vrednosti PFTHM i potencijala formiranja pojedinačnih THM nakon tretmana vode kombinovanim procesom predozonizacije i koagulacije sa $\text{FeCl}_3/\text{PACl}$.

Tretman koji obuhvata sam proces koagulacije sa $30 \text{ g FeCl}_3/\text{m}^3$ i $30 \text{ g Al}/\text{m}^3$ (uz recirkulaciju flokulacionog mulja i adsorpciju na zeolitu) omogućava smanjenje sadržaja prekursora THM za 55%, u odnosu na sirovu vodu. C/C₀ vrednosti od 0,33-0,43 (slika 37) ukazuje na to da su primenjene doze ozona od $0,2\text{-}0,5 \text{ mg O}_3/\text{mg DOC}$ pokazale sličan efekat na proces koagulacije sa aspekta sadržaja prekursora THM. Ovakav rezultat u skladu je sa rezultatima dobijenim za opšte parametre (DOC, PB, UV₂₅₄ apsorbanciju i SUVA) koji karakterišu sadržaj POM u vodi (diskusija u poglavlju 6.3.1.). U vodi nakon tretmana koji obuhvata primenu ozona od $0,2 \text{ mg O}_3/\text{mg DOC}$ u kombinaciji sa koagulacijom sa $30 \text{ g FeCl}_3/\text{m}^3$ i $30 \text{ g Al}/\text{m}^3$ (PACl), izmerena je vrednost PFTHM od $158 \text{ }\mu\text{g/l}$, što je za 67% manje, u odnosu na $487 \text{ }\mu\text{g/l}$ koliko je izmereno u sirovoj vodi. Da bi se postigao sličan efekat (70% smanjenja PFTHM, u odnosu na sirovu vodu) primenom FeCl_3 ($100 \text{ g}/\text{m}^3$) u

procesu koagulacije, potrebno je primeniti 3 puta veću dozu ozona od 0,6 mg O₃/mg DOC (slika 33).

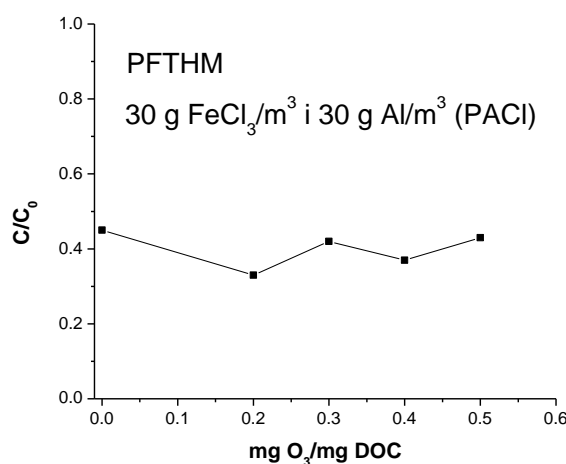
Tabela 42. Uticaj različitih doza ozona na efikasnost uklanjanja prekursora THM procesom koagulacije sa FeCl₃ u kombinaciji sa PACl

Primenjeni tretman	mg O ₃ /mg DOC	PFH (µg/l)		PFBDM (µg/l)		PFBHM (µg/l)		PFB (µg/l)		PFTHM (µg/l)	
		Ulaz (C ₀)	Izlaz (C)	Ulaz (C ₀)	Izlaz (C)	Ulaz (C ₀)	Izlaz (C)	Ulaz (C ₀)	Izlaz (C)	Ulaz (C ₀)	Izlaz (C)
25	-	354	101	30,5	43,1	2,83	18,7	<MDL*	11,9	387	175
26	0,2	449	102	33,3	33,5	2,45	19,6	2,40	3,30	487	158
27	0,3	461	152	31,8	39,1	3,58	17,1	5,62	4,58	502	213
28	0,4	430	116	30,0	37,5	2,10	14,2	0,80	2,05	463	170
29	0,5	628	210	38,5	51,1	3,94	24,0	2,76	5,27	673	290

25: koagulacija 30 g FeCl₃/m³ i 30 g Al/m³ (PACl), recirkulacija flokulacionog mulja, zeolit (10 g/m³)
 26: predozonizacija 3,0 g O₃/m³; koagulacija 30 g FeCl₃/m³ i 30 g Al/m³ (PACl), recirkulacija flokulacionog mulja, zeolit (10 g/m³)
 27: predozonizacija 3,1 g O₃/m³; koagulacija 30 g FeCl₃/m³ i 30 g Al/m³ (PACl), recirkulacija flokulacionog mulja, zeolit (10 g/m³)
 28: predozonizacija 3,6 g O₃/m³; koagulacija 30 g FeCl₃/m³ i 30 g Al/m³ (PACl), recirkulacija flokulacionog mulja, zeolit (10 g/m³)
 29: predozonizacija 4,3 g O₃/m³; koagulacija 30 g FeCl₃/m³ i 30 g Al/m³ (PACl), recirkulacija flokulacionog mulja, zeolit (10 g/m³)

ulaz (C₀)- sirova voda
 izlaz (C)- voda nakon kombinovanog tretmana predozonizacijom i koagulacijom

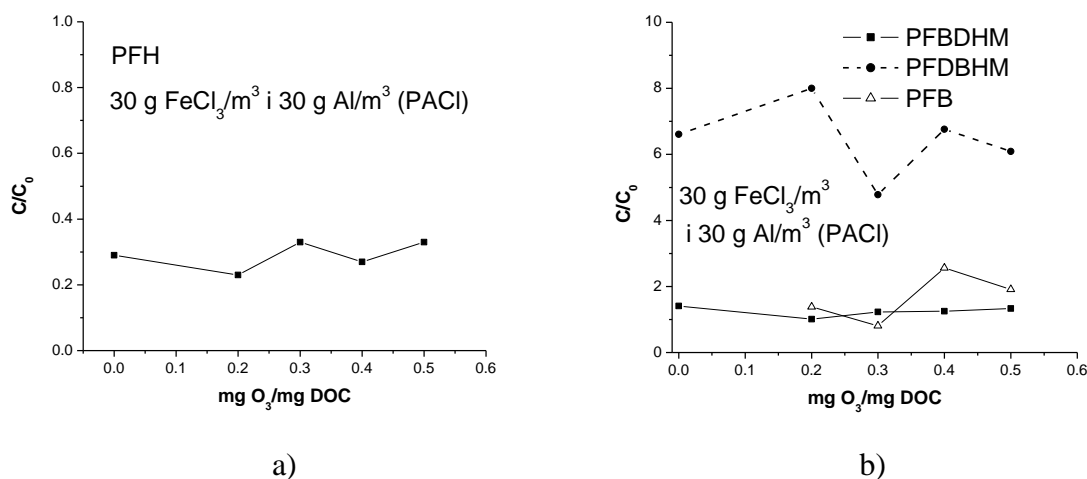
*MDL – detekcioni limit metode



Slika 37. Uticaj različitih doza ozona u predozonizaciji na promenu sadržaja prekursora THM u vodi koagulisanog sa FeCl₃ u kombinaciji sa PACl

Proces koagulacije sa FeCl₃/PACl (30 g FeCl₃/m³ i 30 g Al/m³) bez oksidacionog predtretmana omogućuje smanjenje sadržaja prekursora hloroforma za 71%, u odnosu na sirovu vodu. Ovakva efikasnost procesa koja se postiže primenom kombinacije koagulanata FeCl₃/PACl daleko je veća od efikasnosti procesa koagulacije sa 200 g FeCl₃/m³, pri kojem je zabeleženo smanjenje PFH za 56%, u odnosu na sirovu vodu.

Rezultati predstavljeni u tabeli 42 i na slici 38a pokazuju da se sadržaj prekursora hloroforma, kao najdominantnijeg jedinjenja iz ove grupe, smanjuje nakon predozonizacije i koagulacije za 67-77%, u odnosu na vrednosti u sirovoj vodi. Kao najpovoljniji tretman, koji omogućava smanjenje vrednosti PFH sa 449 $\mu\text{g/l}$ na 102 $\mu\text{g/l}$ (smanjenje za 77%), jeste tretman koji obuhvata predozonizaciju pri dozi ozona od 0,2 $\text{mg O}_3/\text{mg DOC}$ i koagulaciju sa 30 $\text{g FeCl}_3/\text{m}^3$ i 30 $\text{g Al}/\text{m}^3$ (PACl).



Slika 38. Uticaj različitih doza ozona u predozonizaciji na promene sadržaja prekursora (a) hloroforma i (b) bromdihlormetana, dibromhlormetana i bromoforma u koagulisanom sa FeCl_3 u kombinaciji sa PACl (vrednosti < MDL nisu prikazane)

Nasuprot izrazitom smanjenju sadržaja prekursora hloroforma pri primeni tretmana koagulacije sa $\text{FeCl}_3/\text{PACl}$ sa i bez predozonizacije, kada je u pitanju prekursorski materijal bromovanih THM, trend promena je potpuno drugačiji. Kao što se može videti iz C/C_0 odnosa prikazanih na slici 38b, nakon procesa ozonizacije i koagulacije dolazi uglavnom do povećanja vrednosti PFBDHM, PFDBHM i PFB. Najmanje se menja sadržaj prekursora BDHM ($C/C_0 = 1,01-1,33$), dok je C/C_0 odnos za PFDBHM značajno veći i iznosi 4,78-8,0, što znači da je koncentracija DBHM u koagulisanom vodi (14,2-24,0 $\mu\text{g/l}$) nekoliko puta veća od koncentracije u sirovoj vodi (2,10-3,94 $\mu\text{g/l}$). Ipak, s obzirom da je koncentracija prekursora BDHM u sirovoj vodi oko 10 puta niža, a koncentracija DBHM oko 100 puta niža od koncentracije prekursora hloroforma (tabela 42), porast vrednosti PFBDHM i PFDBHM nakon koagulacije nije u značajnoj meri uticao na trend promena PFTHM. Takođe, iako se povećava sadržaj prekursora bromoforma u koagulisanom vodi, u odnosu na sirovu vodu, ovo povećanje nema značajan uticaj na vrednost PFTHM jer je vrednost PFB manja od 6 $\mu\text{g/l}$.

Ovakav trend povećanja sadržaja prekursora bromovanih THM posledica je promena u karakteristikama organske materije pod dejstvom ozona i koagulacije sa $\text{FeCl}_3/\text{PACl}$. Naime, kako pokazuju SUVA vrednosti ($\text{SUVA} = 0,02-0,36 \text{ l mg}^{-1} \text{ m}^{-1}$) nakon kombinovanog tretmana, POM koje zaostaju u vodi imaju izrazito hidrofilni karakter ($\text{SUVA} < 3 \text{ l mg}^{-1} \text{ m}^{-1}$, *Karanfil i sar., 2002*), što za posledicu može imati povećano formiranje bromovanih THM usled veće reaktivnosti hidrofilne POM sa bromidnim jonima u odnosu na hlor (*Hua i Reckhow 2007; Chowdhury i sar., 2009*).

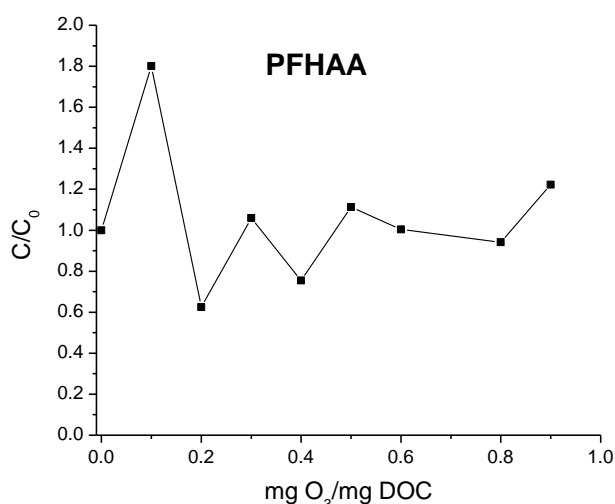
Na osnovu izloženih rezultata može se zaključiti da je za maksimalno povećanje efikasnosti procesa koagulacije sa $\text{FeCl}_3/\text{PACl}$ za uklanjanje prekursora THM potrebno primeniti malu dozu ozona od 0,2 $\text{mg O}_3/\text{mg DOC}$ (smanjenje PFTHM za 67%, u odnosu na sirovu vodu), dok je za postizanje sličnog efekta (70% smanjenja PFTHM) primenom FeCl_3

(100 g/m³) u procesu koagulacije, potrebno primeniti 3 puta veću dozu ozona (0,6 mg O₃/mg DOC). Takođe, bez obzira na primenjenu vrstu koagulant (FeCl₃ ili FeCl₃/PACl), ukoliko se u predtretmanu primenjuje ozon, vrednost potencijala formiranja bromovanih THM će biti veća u koaguliranoj vodi u odnosu na sirovu vodu. Razlog za to jeste što ozonizacijom u vodi prisutne POM dolazi do promena u karakteristikama organske materije koje dovode do formiranja većeg broja aktivnih mesta pogodnih za reakciju sa bromom, te je stoga u ozoniranim uzorcima povećan sadržaj prekursora bromovanih THM, koji se slabije uklanjaju u procesu koagulacije. Međutim, trend promena PFTHM će zavisiti u najvećoj meri od promena potencijala formiranja hloroforma, na čije smanjenje ozon u kombinaciji sa koagulacijom ima izuzetno povoljne efekte.

6.3.2.2. Uticaj predozonizacije i koagulacije na potencijal formiranja halosirćetnih kiselina

Rezultati dobijeni merenjem srednjih vrednosti potencijala formiranja pojedinačnih i ukupnih HAA u sirovoj i ozoniranoj vodi, nakon dejstva različitih doza ozona, prikazani su u tabeli 43.

Promene vrednosti PFHAA nakon ozonizacije različitim dozama ozona prikazane su na slici 39.



Slika 39. Uticaj različitih doza ozona na promenu sadržaja prekursora HAA

Može se uočiti da je ozonizacija minimalnom ispitivanom dozom ozona od 0,1 mg O₃/mg DOC dovela do izrazitog povećanja vrednosti PFHAA (C/C₀ = 1,8). Takođe, do povećanja sadržaja prekursora HAA u odnosu na sadržaj u sirovoj vodi dovela je oksidacija ozonom pri dozama od 0,3 i 0,5 mg O₃/mg DOC i to za 6 i 11%, respektivno. Razlog tome može se nalaziti u delimičnoj oksidaciji POM kojom se obezbeđuje nastanak nove količine prekursora HAA. Može se pretpostaviti da je ozonizacija datim dozama ozona uzrokovala formiranje novog prekursorskog materijala, usled povećanja hidrofilitnosti molekula POM, koji su prema *Hwang i sar. (2001)* poznati prekursori HAA.

Tabela 43. Uticaj različitih doza ozona na potencijal formiranja HAA

mg O ₃ /mg DOC	PFMCAA (µg/l)		PFMBAA (µg/l)		PFDCAA (µg/l)		PFTCAA (µg/l)		PFBCAA (µg/l)		PFDBAA (µg/l)		PFHAA (µg/l)	
	Ulaz (C ₀)	Izlaz (C)	Ulaz (C ₀)	Izlaz (C)	Ulaz (C ₀)	Izlaz (C)	Ulaz (C ₀)	Izlaz (C)	Ulaz (C ₀)	Izlaz (C)	Ulaz (C ₀)	Izlaz (C)	Ulaz (C ₀)	Izlaz (C)
0,1	6,65	6,71	112	176	1,69	3,82	73,1	159	2,86	6,99	0,20	0,34	196	353
0,2	5,46	4,22	60,5	36,3	3,16	2,08	92,4	60,2	5,74	1,44	0,36	0,30	168	105
0,3	4,19	3,80	93,0	90,0	3,47	1,66	162	179	4,89	4,84	0,34	0,40	263	280
0,4	4,50	4,87	111	76,3	5,72	4,66	167	140	14,9	12,6	0,48	0,76	282	213
0,5	1,92	3,82	37,4	38,0	1,41	1,58	47,0	51,2	4,03	5,37	0,11	0,27	92,5	103
0,6	5,07	7,35	70,1	85,0	6,09	7,65	143	121	9,17	17,4	0,09	0,60	230	231
0,8	3,09	2,99	120	117	5,66	5,50	154	136	9,83	11,7	0,21	0,93	292	275
0,9	<MDL*	4,47	77,9	93,6	6,29	5,50	130	159	10,7	11,2	0,20	0,73	225	275

ulaz (C₀)- sirova voda

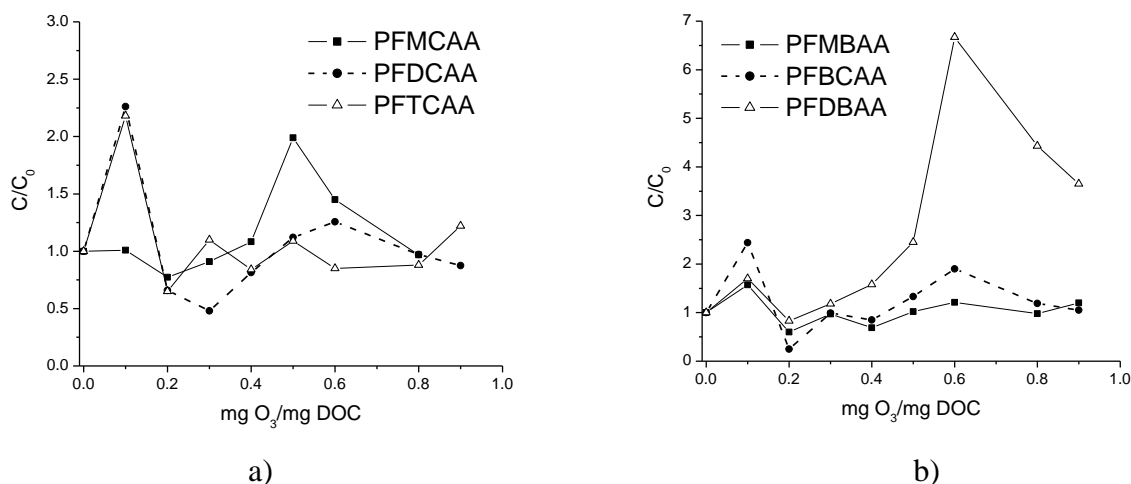
izlaz (C)- voda nakon tretmana ozonom

*MDL – detekcioni limit metode

Ozon pri dozama od 0,2 i 0,4 mg O₃/mg DOC omogućava najizrazitije smanjenje vrednosti PFHAA (za 38% i 25%, respektivno, u odnosu na sirovu vodu). Može se pretpostaviti da je smanjenje sadržaja prekursora HAA usled dejstva ozona pri datim dozama usledilo nakon dalje oksidacije POM prisutnih u vodi i eliminisanja nukleofilnih mesta na POM pogodnih za reakciju sa hlorom. Pri oksidaciji većim dozama ozona (0,6-0,9 mg O₃/mg DOC) promene vrednosti PFHAA pre i nakon tretmana ozonom odvijale su se u manjoj meri pa su vrednosti C/C₀ bile u opsegu od 0,9-1,2. Ovo može biti posledica povećanja hidrofилnosti molekula POM nakon ozonizacije visokim dozama ozona, što vodi formiranju veće količine HAA, što je u skladu sa zapažanjima *Hwang i sar. (2001)*. Trend promena PFHAA u ozoniranoj vodi, u odnosu na vrednost u sirovoj vodi potpuno prati promene UV₂₅₄ apsorbancije nakon ozonizacije (slika 38a), što znači da u slučaju ispitivane vode frakcije POM koje apsorbuju UV zračenje na 254 nm, predstavljaju prekursorski materijal HAA.

Trendovi smanjenja i povećanja vrednosti PFHAA i PFTHM, nakon ozonizacije, nisu podudarni. Više doze ozona (>0,5 mg O₃/mg DOC) su dovodile do smanjenja vrednosti PFTHM dok su se vrednosti PFHAA istovremeno povećavale iz čega se može zaključiti da su prekursori za nastanak ove dve klase sporednih oksidacionih proizvoda različiti i da je uloga hidrofилne organske materije u procesu nastanka HAA značajnija nego pri formiranju THM, što je u skladu sa rezultatima *Hwang i sar. (2001)*.

Na slici 40 predstavljene su promene potencijala formiranja pojedinačnih HAA. Ako se posmatra promena potencijala formiranja MBAA i TCAA, kao dominantnih HAA može se uočiti da one prate isti trend. Generalno, kada se povećava vrednost PFMBAA, povećava se PFTCAA, i obrnuto. Doza ozona od 0,2 mg O₃/mg DOC dovela je do najizraženijeg smanjenja vrednosti potencijala formiranja MBAA (za 40%) i TCAA (za 35%) u odnosu na sirovu vodu, a time ujedno i do najizraženijeg smanjenja vrednosti PFHAA (za 38% u odnosu na sirovu vodu).



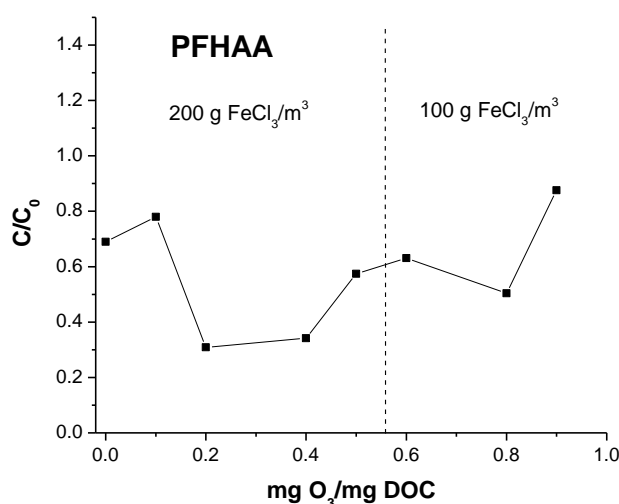
Slika 40. Uticaj različitih doza ozona na promenu sadržaja prekursora (a) MCAA, DCAA i TCAA i (b) MBAA, BCAA i DBAA

Promene potencijala formiranja četiri manje zastupljene HAA (PFMCAA, PFDCAA, PFBCAA i PFDBAA) pod dejstvom ispitivanih doza ozona, generalno prate trend promena dominantnih jedinjenja (MBAA i TCAA). Maksimalno smanjenje vrednosti PFMCAA, PFDCAA, PFBCAA i PFDBAA nakon ozonizacije vode, kao i u slučaju PFTCAA i PFMBAA, detektovano pri dozi ozona od 0,2 mg O₃/mg DOC. Ozonizacija sa 0,6 mg O₃/mg DOC, imala je za posledicu značajno povećanje vrednosti PFBCAA,

PFDBAA i PFMCAA i PFDBAA pri čemu su vrednosti u ozoniranoj vodi iznosile redom 17,4 $\mu\text{g/l}$, 7,65 $\mu\text{g/l}$, 7,35 $\mu\text{g/l}$ i 0,60 $\mu\text{g/l}$. Međutim, porast datih vrednosti nije se u velikoj meri odrazio na vrednost PFHAA s obzirom da je suma udela prekursora datih HAA u prekursorskom materijalu ukupnih HAA iznosila 11% (slika 13). Dalje povećanje doze ozona na 0,8 i 0,9 mg $\text{O}_3/\text{mg DOC}$ izazvalo je opadanje vrednosti C/C_0 kod ove četiri halosirćetne kiseline. Možemo pretpostaviti da je u vodi nakon dejstva ovih visokih doza ozona došlo do dalje oksidacije prekursorskog materijala, pa je ozon u većoj meri uticao na smanjenje potencijala formiranja HAA.

Srednje vrednosti merenja potencijala formiranja šest halosirćetnih kiselina, kao i potencijala formiranja ukupnih HAA u sirovoj i tretiranoj vodi (koagulacija sa FeCl_3 sa i bez predozonizacije) prikazani su u tabeli 44.

Na slici 41 prikazan je trend promena sadržaja prekursora HAA u zavisnosti od primenjenog tretmana.



Slika 41. Uticaj različitih doza ozona u predozonizaciji na promenu sadržaja prekursora HAA u koagulisanom vodi

Nakon koagulacije vode sa 200 g FeCl_3/m^3 , bez predtretmana, smanjenje vrednosti PFHAA bilo je znatno, za 31% u odnosu na sirovu vodu. Smanjenje vrednosti PFHAA, nakon predtretmana ozonom i koagulacije sa 200 g FeCl_3/m^3 , u odnosu na sirovu vodu je iznosio od 12-69%. Maskimalno smanjenje sadržaja prekursora HAA nakon kombinovanog tretmana postignuto je primenom doza ozona od 0,2-0,4 mg $\text{O}_3/\text{mg DOC}$ i koagulacionog sredstva u dozi od 200 g FeCl_3/m^3 i u tom slučaju je smanjenje PFHAA iznosilo oko 70%, u odnosu na sirovu vodu. PFHAA vrednost u vodi nakon ovih tretmana kretala se u opsegu od 51,9-96,4 $\mu\text{g/l}$. U koagulisanom vodi nakon primene tretmana sa manjom dozom koagulant (100 g FeCl_3/m^3) uz recirkulaciju flokulacionog mulja i većim dozama ozona od 0,6-0,9 mg $\text{O}_3/\text{mg DOC}$ u predozonizaciji, zaostaje znatno veći sadržaj prekursora HAA (145-197 $\mu\text{g/l}$), u odnosu na tretmane koji obuhvataju primenu 200 g FeCl_3/m^3 u koagulaciji. Ovakav rezultat, u skladu je sa rezultatima dobijenim za PFTHM i može biti posledica smanjenja podložnosti ozoniranog prekursorskog materijala koagulacionom tretmanu sa manjom dozom koagulant. Zbog toga što je došlo do porasta hidrofilitnosti molekula POM, usled oksidacije sa visokim dozama ozona, došlo je do smanjenja efikasnosti koagulacije i flokulacije, na šta ukazuju i drugi autori (Yan i sar., 2007).

Tabela 44. Uticaj različitih doza ozona na efikasnost uklanjanja prekursora HAA procesom koagulacije sa FeCl₃

Primenjeni tretman	mg O ₃ /mg DOC	PFMCAA (µg/l)		PFMBAA (µg/l)		PFDCAA (µg/l)		PFTCAA (µg/l)		PFBCAA (µg/l)		PFDBAA (µg/l)		PFHAA (µg/l)	
		Ulaz (C ₀)	Izlaz (C)	Ulaz (C ₀)	Izlaz (C)	Ulaz (C ₀)	Izlaz (C)	Ulaz (C ₀)	Izlaz (C)	Ulaz (C ₀)	Izlaz (C)	Ulaz (C ₀)	Izlaz (C)	Ulaz (C ₀)	Izlaz (C)
17	0	1,62	1,26	40,5	25,9	<MDL*	<MDL*	76,8	56,0	2,74	2,64	0,24	0,1	124	85,9
18	0,1	6,65	5,56	112	84,2	1,69	2,56	73,1	54,3	2,86	7,42	0,20	0,85	196	154
19	0,2	5,46	2,60	60,5	23,8	3,16	1,10	92,4	19,0	5,74	4,79	0,36	0,63	168	51,9
20	0,4	4,50	1,95	111	40,1	5,72	2,23	167	44,3	14,9	6,93	0,48	0,90	282	96,4
21	0,5	1,92	1,52	37,4	26,9	1,41	1,17	47,0	17,5	4,03	5,53	0,11	0,51	92,5	53,1
22	0,6	5,07	1,53	70,1	38,1	6,09	2,75	143	67,4	9,17	15,1	0,09	0,98	230	145
23	0,8	3,09	2,07	120	66,8	5,66	4,05	154	57,3	9,83	14,9	0,21	1,47	292	147
24	0,9	<MDL*	3,62	77,9	91,3	6,29	5,64	130	73,1	10,7	21,6	0,20	1,96	225	197

17: koagulacija 200 g FeCl₃/m³

18: predozonizacija 0,9 g O₃/m³; koagulacija 200 g FeCl₃/m³

19: predozonizacija 2,2 g O₃/m³; koagulacija 200 g FeCl₃/m³

20: predozonizacija 4,3 g O₃/m³; koagulacija 200 g FeCl₃/m³

21: predozonizacija 4,4 g O₃/m³; koagulacija 200 g FeCl₃/m³

22: predozonizacija 5,4 g O₃/m³; koagulacija 100 g FeCl₃/m³, recirkulacija flokulacionog mulja

23: predozonizacija 6,4 g O₃/m³; koagulacija 100 g FeCl₃/m³, recirkulacija flokulacionog mulja

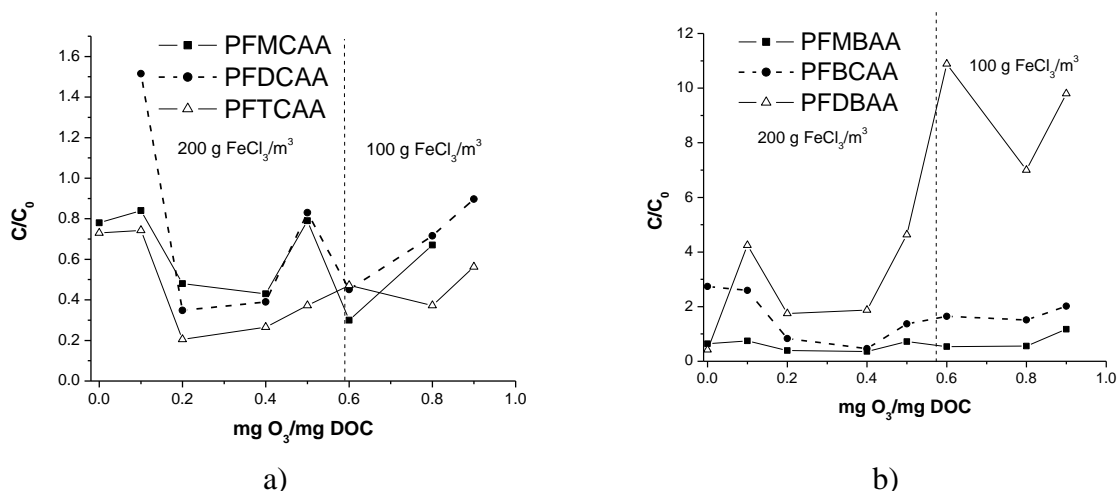
24: predozonizacija 6,6 g O₃/m³; koagulacija 100 g FeCl₃/m³, recirkulacija flokulacionog mulja

ulaz (C₀)- sirova voda

izlaz (C)- voda nakon kombinovanog tretmana predozonizacijom i koagulacijom

*MDL – detekcioni limit metode

Trendovi promena vrednosti potencijala formiranja pojedinačnih HAA nakon koagulacije, u zavisnosti od primenjenih doza ozona u predozonizaciji prikazani su na slici 46.



Slika 42. Uticaj različitih doza ozona u predozonizaciji na promenu sadržaja prekursora (a) MCAA, TCAA i DCAA i (b) MBAA, BCAA i DBAA u FeCl₃ koagulisanom vodi

Opseg smanjenja vrednosti nakon tretmana ispitivanim dozama ozona i koagulantima iznosio je 25-64% za PFMBAA, dok se smanjenje vrednosti PFTCAA kretalo između 26-79% u odnosu na sirovu vodu. Jedino je ozonizacija dozom ozona od 0,9 mg O₃/mg DOC nakon koje je usledila koagulacija sa 100 g FeCl₃/m³ uz recirkulaciju flokulacionog mulja imala za rezultat veću vrednost PFMBAA u tretiranoj nego u sirovoj vodi (C/C₀ = 1,17). Ovo može biti posledica značajnog povećanja hidrofилности POM usled reakcije sa visokom dozom ozona. Usled slabog uklanjanja hidrofилnih POM u procesu koagulacije sa FeCl₃ (Yan i sar., 2007), može se pretpostaviti da one zaostaju u koagulisanom vodi i u reakciji sa hlorom formiraju MBAA kao dominantnu bromovanu HAA, na šta ukazuju i drugi autori (Hwang i sar. 2001; Hua i Rekhov, 2007; Chowdhury i sar., 2009)

Najefikasnije uklanjanje sadržaja prekursora MCAA postignuto je nakon tretmana koji obuhvata oksidaciju ozonom od 0,6 mg O₃/mg DOC i koagulaciju sa 100 g FeCl₃/m³, pri čemu je vrednost PFMCAA u tretiranoj vodi bila 1,53 μg/l. U slučaju primene nižih doza ozona (0,2 i 0,4 mg O₃/mg DOC) PFDCAA je u većoj meri smanjen (za 65% i 61%, u odnosu na sirovu vodu), dok je pri najnižoj ispitivanoj dozi ozona od 0,1 mg O₃/mg DOC došlo do povećanja vrednosti PFDCAA u odnosu na sirovu vodu (slika 42a). Povećanje doze ozona u predozonizaciji i smanjenje doze koagulantima je dovelo do smanjenja efikasnosti uklanjanja sadržaja prekursora DCAA jer koagulisanom vodi sa hidrofилnim karakteristikama ima potencijal da formira visok nivo DCAA (Bond i sar., 2009).

Maksimalno smanjenje sadržaja prekursora BCAA postignuto je i uključivanjem predtretmana ozonom pri dozi od 0,4 mg O₃/mg DOC (za 54% u odnosu na sirovu vodu), nakon čega je vrednost PFBCAA iznosila 6,93 μg/l. Vrednosti PFDBAA su nakon svih ispitivanih tretmana bile veće nego u sirovoj vodi. Najveća vrednost PFDBAA nakon kombinovanog tretmana, izmerena pri dozi ozona u predozonizaciji 0,6 mg O₃/mg DOC uz koagulaciju sa 100 g FeCl₃/m³, iznosila je 0,98 μg/l.

U tabeli 45 predstavljene su srednje vrednosti potencijala formiranja pojedinačnih i ukupnih HAA u sirovoj vodi i nakon kombinovanog tretmana (koagulacija sa FeCl₃/PACl sa i bez predozonizacije).

Tabela 45. Uticaj različitih doza ozona na efikasnost uklanjanja prekursora HAA procesom koagulacije sa FeCl₃ u kombinaciji sa PACl

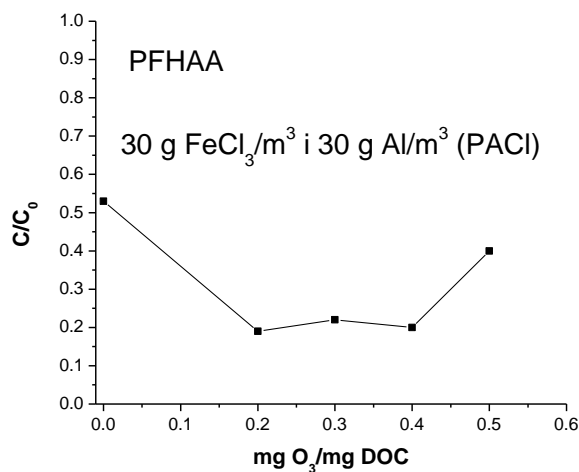
Primenjeni tretman	mg O ₃ /mg DOC	PFMCAA (µg/l)		PFMBAA (µg/l)		PFDCAA (µg/l)		PFTCAA (µg/l)		PFBCAA (µg/l)		PFDBAA (µg/l)		PFHAA (µg/l)	
		Ulaz (C ₀)	Izlaz (C)	Ulaz (C ₀)	Izlaz (C)	Ulaz (C ₀)	Izlaz (C)	Ulaz (C ₀)	Izlaz (C)	Ulaz (C ₀)	Izlaz (C)	Ulaz (C ₀)	Izlaz (C)	Ulaz (C ₀)	Izlaz (C)
25	-	<MDL*	<MDL*	44,1	37,5	0,77	<MDL*	72,4	19,4	5,22	6,57	0,88	2,26	123	65,7
26	0,2	3,12	1,72	59,5	14,2	1,49	0,63	109	9,33	4,02	5,18	0,33	1,89	178	33,0
27	0,3	4,19	2,25	93,0	27,7	3,47	1,41	179	25,1	4,85	5,50	0,34	1,17	280	62,6
28	0,4	<MDL*	<MDL*	76,9	22,0	4,01	0,73	138	14,2	5,70	6,26	0,87	2,21	226	45,4
29	0,5	2,35	<MDL*	57,2	27,6	1,50	2,46	107	31,5	3,71	5,61	0,40	1,52	172	68,7

25: koagulacija 30 g FeCl₃/m³ i 30 g Al/m³ (PACl), recirkulacija flokulacionog mulja, zeolit (10 g/m³)
 26: predozonizacija 3,0 g O₃/m³; koagulacija 30 g FeCl₃/m³ i 30 g Al/m³ (PACl), recirkulacija flokulacionog mulja, zeolit (10 g/m³)
 27: predozonizacija 3,1 g O₃/m³ koagulacija 30 g FeCl₃/m³ i 30 g Al/m³ (PACl), recirkulacija flokulacionog mulja, zeolit (10 g/m³)
 28: predozonizacija 3,6 g O₃/m³; koagulacija 30 g FeCl₃/m³ i 30 g Al/m³ (PACl), recirkulacija flokulacionog mulja, zeolit (10 g/m³)
 29: predozonizacija 4,3 g O₃/m³; koagulacija 30 g FeCl₃/m³ i 30 g Al/m³ (PACl), recirkulacija flokulacionog mulja, zeolit (10 g/m³)

ulaz (C₀)- sirova voda
 izlaz (C)- voda nakon kombinovanog tretmana predozonizacijom i koagulacijom

*MDL – detekcioni limit metode

Na slici 43 prikazan je trend promena sadržaja prekursora ukupnih HAA u zavisnosti od primenjenog tretmana.



Slika 43. Uticaj različitih doza ozona u predozonizaciji na promenu sadržaja prekursora HAA u vodi koagulisanoj sa FeCl₃ u kombinaciji sa PACI

Smanjenje sadržaja prekursora HAA u procesu koagulacije sa FeCl₃/PACI, ukoliko se ne primenjuje oksidacioni predtretman iznosi 47%, u odnosu na sirovu vodu. Koagulacija sa FeCl₃ u kombinaciji sa PACI, uz ozonizaciju kao predtretman omogućava značajno uklanjanje frakcije POM koja predstavlja prekursorski materijal halosirćetnih kiselina, što se može videti iz rezultata na slici 43. Doze ozona od 0,2-0,4 mg O₃/mg DOC međusobno pokazuju gotovo isti uticaj na efikasnost procesa koagulacije sa kombinacijom koagulanata (30 g FeCl₃/m³ i 30 g Al/m³ (PACI)) u uklanjanju prekursora HAA, na šta ukazuje stepen smanjenja od oko 80%, u odnosu na sirovu vodu, postignut u ovim tretmanima. Kao najmanje efikasan pokazao se tretman u kojem se primenjuje 0,5 mg O₃/mg DOC u predozonizaciji, pri čemu se postiže smanjenje PFHAA za 60%, u odnosu na sirovu vodu.

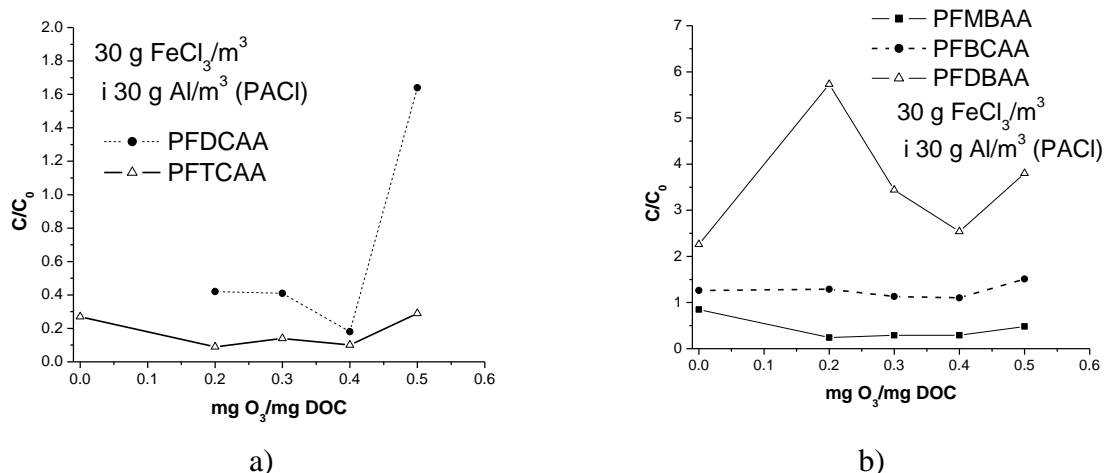
Ovakav rezultat se može razumeti ako se uzme u obzir uticaj ispitivanih doza ozona na prekursorski materijal HAA. Naime, prema rezultatima predstavljenim na slici 39, može se uočiti da ozon pri dozama od 0,2-0,4 mg O₃/mg DOC dovodi do strukturnih promena POM koje imaju za posledicu smanjenje sadržaja prekursora HAA nakon samog procesa ozonizacije, a ovakav trend se nastavlja i nakon koagulacije. Nasuprot tome, ozon pri dozi od 0,5 mg O₃/mg DOC vrši transformaciju POM tako da omogućava formiranje novog prekursorskog materijala hidrofiličnijeg karaktera, koji je prema Yan i sar. (2007) kasnije teže ukloniti procesom koagulacije.

Na slici 44 predstavljena je promena vrednosti potencijala formiranja pojedinačnih HAA u zavisnosti od primenjenog tretmana.

Smanjenje vrednosti PFTCAA i PFMBAA u tretmanima koji su obuhvatali primenu 0,2-0,4 mg O₃/mg DOC i koagulaciju sa FeCl₃/PACI bilo je oko 90% i 70%, respektivno, u odnosu na sirovu vodu. Najniža vrednost PFTCAA izmerena je u koagulisanoj vodi nakon tretmana koji je obuhvatao predozonizaciju sa 0,2 mg O₃/mg DOC i iznosila je 9,33 µg/l, a pri istom tretmanu je postignuto i najveće smanjenje sadržaja prekursora MBAA (PFMBAA = 14,2 µg/l).

Promena sadržaja prekursora drugih halosirćetnih kiselina (MCAA, DCAA, BCAA i DBAA) u primenjenim tretmanima nije imala značajnijeg uticaja na promenu ukupne vrednosti PFHAA, s obzirom da su vrednosti potencijala formiranja ovih jedinjenja u sirovoj vodi i tretiranoj vodi manje od 10 µg/l. U skladu sa rezultatima dobijenim PFTHM,

potencijali formiranja hlorovanih HAA (PFMCAA i PFDCAA) se smanjuju u koagulisanjoj vodi, za razliku od potencijala formiranja bromovanih HAA (PFBCAA i PFDBAA) koji se povećavaju i do 5 puta.



Slika 44. Uticaj različitih doza ozona u predozonizaciji na promenu sadržaja prekursora (a) DCAA i TCAA i (b) MBAA, BCAA i DBAA u vodi koagulisanjoj sa FeCl_3 u kombinaciji sa PACl (vrednosti < MDL nisu prikazane)

Na osnovu prethodno izloženih rezultata može se zaključiti da primena ozona (0,2 mg $\text{O}_3/\text{mg DOC}$) u predtretmanu omogućava povećanje efikasnosti procesa koagulacije sa FeCl_3 (smanjenje PFHAA za 69%, u odnosu na sirovu vodu) u odnosu na sam proces koagulacije sa 200 g FeCl_3/m^3 (smanjenje PFHAA za 31%). Takođe, predozonizacija je pokazala pozitivan uticaj na efikasnost koagulacije sa kombinacijom koagulanata (30 g FeCl_3/m^3 i 30 g Al/m^3 (PACl)) u smanjenju sadržaja prekursora HAA. Kao najefikasniji se pokazao tretman u kojem je koagulaciji sa $\text{FeCl}_3/\text{PACl}$ prethodila predozonizacija sa 0,2 mg $\text{O}_3/\text{mg DOC}$. Pri ovom tretmanu postignuto je smanjenje PFHAA za 81%, u odnosu na sirovu vodu, što je značajno više u odnosu na 47% smanjenja koje se postiže samom koagulacijom sa $\text{FeCl}_3/\text{PACl}$ bez oksidacionog predtretmana. Može se pretpostaviti da je doza ozona od 0,2 mg $\text{O}_3/\text{mg DOC}$, dovoljna da deluju na hidrofobnu frakciju POM i omogući eliminisanje reaktivnih nukleofilnih mesta na molekulima POM, pogodnih za supstituciju hlorom i formiranje HAA (Glaze i sar., 1982; Reckhow i sar., 1986). Za razliku od drugih parametara (DOC, UV_{254} apsorbanacija, PB, PFTHM), na čije je smanjenje uglavnom uticala vrsta primenjenog koagulanata, u slučaju prekursora HAA, ozon ima veoma važnu ulogu. Pri dozi 0,2 mg $\text{O}_3/\text{mg DOC}$, ozon svojim delovanjem doprinosi smanjenju PFHAA u procesu koagulacije sa FeCl_3 i $\text{FeCl}_3/\text{PACl}$, s obzirom da i sam omogućava smanjenje vrednosti ovog parametra za 38%, u odnosu na sirovu vodu.

6.3.2.3. Uticaj predozonizacije i koagulacije na sadržaj aldehida u vodi

Pri tretmanu vode sa ozonom, u reakcijama između ozona i POM nastaju različiti organski nusproizvodi, među kojima su najznačajniji aldehidi (formaldehid, acetaldehid, glioksal i metilglioksal) (USEPA, 1999b). Zbog njihovog potencijalnog štetnog delovanja na zdravlje ljudi, u tretmanima koji obuhvataju primenu oksidacionih sredstava na bazi ozona, neophodno je pratiti i sadržaj navedenih aldehida.

U tabeli 46 predstavljene su srednje vrednosti merenja sadržaja pojedinačnih i ukupnih aldehida u sirovoj i ozoniranoj vodi.

Tabela 46. Uticaj različitih doza ozona na formiranje aldehida

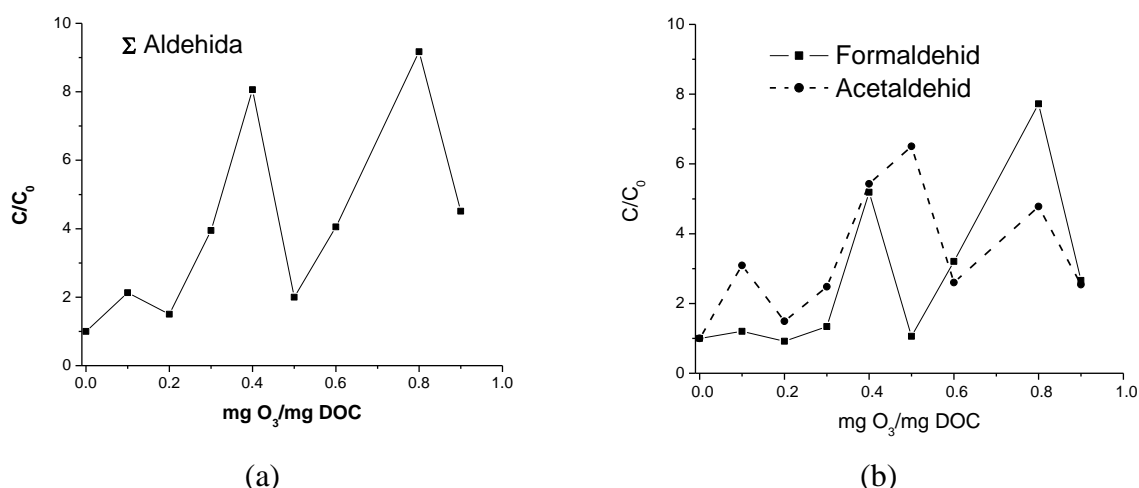
mg O ₃ /mg DOC	Formaldehid (µg/l)		Acetaldehid (µg/l)		Glioksal (µg/l)		Metilglioksal (µg/l)		Ukupni aldehidi (µg/l)	
	Ulaz (C ₀)	Izlaz (C)	Ulaz (C ₀)	Izlaz (C)	Ulaz (C ₀)	Izlaz (C)	Ulaz (C ₀)	Izlaz (C)	Ulaz (C ₀)	Izlaz (C)
0,1	11,2	13,2	1,71	5,29	<MDL*	5,94	<MDL*	3,07	12,9	27,5
0,2	14,6	13,4	2,13	3,17	<MDL*	5,52	<MDL*	2,96	16,7	25,0
0,3	1,88	2,51	2,63	6,52	<MDL*	7,14	<MDL*	1,64	4,51	17,8
0,4	1,74	9,03	1,99	10,8	<MDL*	7,46	<MDL*	4,54	3,96	31,9
0,5	15,1	16,0	1,58	10,3	<MDL*	7,56	<MDL*	3,68	16,7	33,4
0,6	8,11	26,0	6,23	16,2	0,52	15,0	<MDL*	3,55	15,0	60,8
0,8	1,80	13,9	2,47	11,8	0,40	15,4	<MDL*	4,26	4,95	45,4
0,9	2,45	6,52	3,60	9,15	<MDL*	8,29	<MDL*	3,37	6,05	27,3

ulaz (C₀)- sirova voda
izlaz (C)- voda nakon tretmana ozonom

*MDL – detekcioni limit metode

Rezultati predstavljeni u tabeli 46 pokazuju da su u sirovoj vodi detektovani samo formaldehid, u koncentraciji od 1,74-15,1 µg/l i acetaldehid (1,58-6,23 µg/l), dok glioksal i metilglioksal uglavnom nisu detektovani. Koncentracija ukupnih aldehida se u sirovoj vodi kretala u opsegu od 3,96-16,7 µg/l.

Na slici 45 su prikazani trendovi promena koncentracija ukupnih aldehida, kao i formaldehida i acetaldehida u zavisnosti od primenjene doze ozona. Može se uočiti da su ove promene skokovite.



Slika 45. Uticaj različitih doza ozona na promenu koncentracije (a) ukupnih aldehida i (b) formaldehida i acetaldehida

Rezultati merenja koncentracija formaldehida i acetaldehida pokazuju povećanje nakon ozonizacije pri svim ispitivanim dozama ozona (0,1-0,9 mg O₃/mg DOC), što je i

očekivano na osnovu literature (*Hoigné, 1998; Ivančev-Tumbas i Dalmacija, 2001; Agbaba i sar., 2004*). Pri tome su se izmerene koncentracije u ozoniranoj vodi kretale u opsegu od 17,8-60,8 $\mu\text{g/l}$.

Najveće koncentracije formaldehida i acetaldehida izmerene su nakon primene doza ozona od 0,4 mg $\text{O}_3/\text{mg DOC}$ ($C/C_0 = 5,2$ za formaldehid i $C/C_0 = 5,4$ za acetaldehid), 0,6 mg $\text{O}_3/\text{mg DOC}$ ($C/C_0 = 3,2$ za formaldehid i $C/C_0 = 2,6$ za acetaldehid) i 0,8 mg $\text{O}_3/\text{mg DOC}$ ($C/C_0 = 7,7$ za formaldehid i $C/C_0 = 4,8$ za acetaldehid). Poređenjem sa promenom vrednosti UV_{254} u istim uslovima ozonizacije uočava se smanjenje sadržaja materija koje indukuju visoke vrednosti UV_{254} (slika 28a). Može se pretpostaviti da je došlo do oksidacija POM ozonom koje su se manifestovale napadima ozona na dvostruke veze i konverzije ozonida, kao rezultata takvih napada, u aldehide. Na ovakav mehanizam reakcije ozona i POM ukazuje i *von Gunten (2003)*.

Ozonizacija pri svim ispitivanim dozama ozona je uticala i na povećanje koncentracije glioksala i metilglioksala u tretiranoj vodi, u odnosu na sirovu vodu (tabela 46). Različite doze ozona različito su uticale na povećanje koncentracije ovih aldehida u vodi, što je u skladu sa zapažanjima *Ivančev-Tumbas i Dalmacija (2001)* i *Agbaba i sar. (2004)*. Najveća koncentracija glioksala nastala je nakon ozonizacije dozom ozona od 0,8 mg $\text{O}_3/\text{mg DOC}$ i iznosila je 15,4 $\mu\text{g/l}$. Ova vrednost je u velikoj meri, pored količine formaldehida i acetaldehida, uticala na koncentraciju ukupnih aldehida koja je u tom slučaju iznosila 45,4 $\mu\text{g/l}$. Nakon ozonizacije dozom od 0,4 mg $\text{O}_3/\text{mg DOC}$ koncentracija metilglioksala je dostigla maksimum od 4,54 $\mu\text{g/l}$.

Najveći sadržaj ukupnih aldehida u vodi nakon ozonizacije izmeren je pri dozi od 0,6 mg $\text{O}_3/\text{mg DOC}$ i iznosio je 60,8 $\mu\text{g/l}$, odnosno 7,7 $\mu\text{g/mg DOC}$. Dobijena koncentracija u opsegu je koncentracija od 5-20 $\mu\text{g/mg DOC}$ koje su dobili *Weinberg i sar. (1993)*. Izmerena vrednost posledica je formiranja znatno više koncentracije formaldehida (26,0 $\mu\text{g/l}$) i acetaldehida (16,2 $\mu\text{g/l}$) u odnosu na koncentracije koje nastaju pri delovanju drugih ispitivanih doza ozona (do 16,0 $\mu\text{g/l}$ formaldehida i 11,8 $\mu\text{g/l}$ acetaldehida), kao i visoke koncentracije glioksala u iznosu od 15,0 $\mu\text{g/l}$.

Nastajanje aldehida pri ozonizaciji vode sa visokim sadržajem POM je očekivano, ali i nepoželjno zbog potencijalne kancerogenosti formaldehida i acetaldehida, kao i mutagenih svojstava glioksala i metilglioksala (*Schechter i Singer, 1995*). Takođe, kako je već navedeno, ova jedinjenja povećavaju sadržaj biodegradabilnih materija u vodi i predstavljaju supstrat za razvoj mikroorganizama u distribucionom sistemu (*Schechter i Singer, 1995*). Zbog toga je neophodno njihovo uklanjanje iz vode u daljim procesima u tretmanu vode za piće.

Srednje vrednosti merenja koncentracije pojedinačnih i ukupnih aldehida pre i nakon tretmana vode koagulacijom sa FeCl_3 i kombinovanjem koagulacije sa predozonizacijom različitim dozama ozona, prikazani su u tabeli 47. Na slici 46 predstavljena je promena sadržaja ukupnih aldehida, kao i formaldehida i acetaldehida u ispitivanim procesima.

Tretman vode koagulacijom sa FeCl_3 (200 g/m^3) imao je za posledicu značajno smanjenje sadržaja aldehida u iznosu od 55% u odnosu na sirovu vodu. Kako je već ranije prikazano (tabela 46) oksidacija ozonom pri dozama od 0,1-0,4 mg $\text{O}_3/\text{mg DOC}$ izazvala je izrazita povećanja koncentracije aldehida (do 5 puta veće u odnosu na sirovu vodu), što je uslovalo da nakon predozonizacije i koagulacije sa 200 g FeCl_3/m^3 u vodi ostaje veća koncentracija aldehida u odnosu na sadržaj u sirovoj vodi. Naredna ispitivana doza ozona od 0,5 mg $\text{O}_3/\text{mg DOC}$ dovela je do smanjenja koncentracije aldehida za 22% u odnosu na sirovu vodu i verovatno je posledica formiranja male količine formaldehida i acetaldehida u procesu ozonizacije (tabela 46), koje su zatim uklonjene koagulacijom.

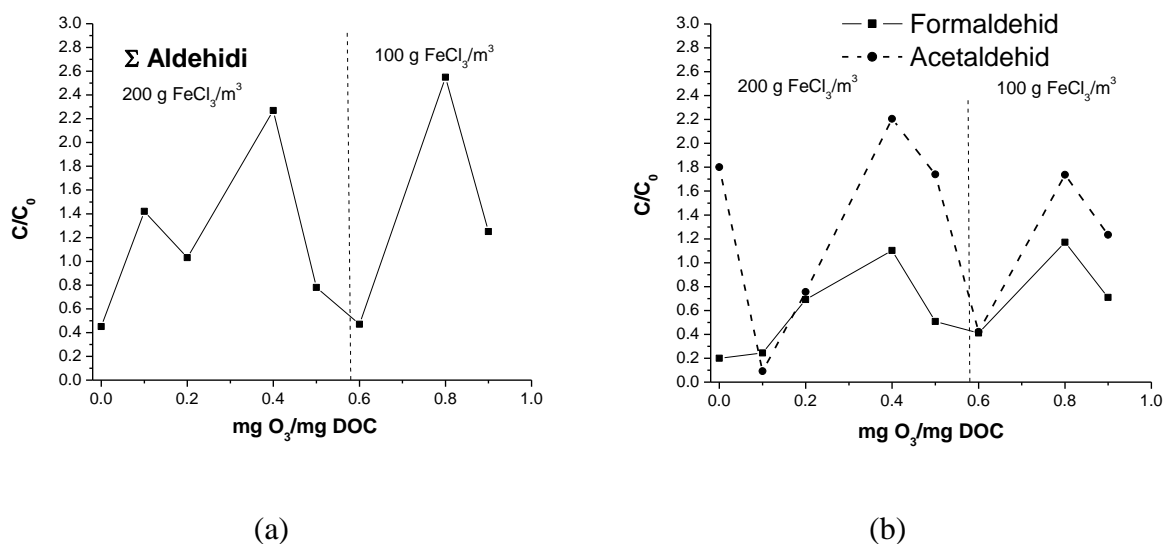
Tabela 47. Uticaj različitih doza ozona na efikasnost uklanjanja aldehida procesom koagulacije sa FeCl_3

Primenjeni tretman	mg O_3 /mg DOC	Formaldehid ($\mu\text{g/l}$)		Acetaldehid ($\mu\text{g/l}$)		Glioksal ($\mu\text{g/l}$)		Metilglioksal ($\mu\text{g/l}$)		Suma aldehida ($\mu\text{g/l}$)	
		Ulaz (C_0)	Izlaz (C)	Ulaz (C_0)	Izlaz (C)	Ulaz (C_0)	Izlaz (C)	Ulaz (C_0)	Izlaz (C)	Ulaz (C_0)	Izlaz (C)
17	-	3,00	0,60	0,25	0,45	<MDL*	<MDL*	<MDL*	<MDL*	3,25	1,45
18	0,1	11,2	9,46	1,71	1,71	<MDL*	4,67	<MDL*	2,42	12,9	18,3
19	0,2	14,6	10,1	2,13	1,61	<MDL*	3,97	<MDL*	2,28	16,7	17,2
20	0,4	1,74	1,92	1,99	4,39	<MDL*	1,97	<MDL*	0,71	3,96	8,99
21	0,5	15,1	7,67	1,58	2,75	<MDL*	2,05	<MDL*	0,58	16,7	13,0
22	0,6	8,11	3,33	6,23	2,62	0,52	1,12	0,19	<MDL*	15,0	7,07
23	0,8	1,80	2,11	2,47	4,29	0,38	5,35	0,3	0,83	4,95	12,6
24	0,9	2,45	1,74	3,60	4,44	<MDL*	1,39	<MDL*	<MDL*	6,05	7,57

17: koagulacija 200 g FeCl_3/m^3 18: predozonizacija 0,9 g O_3/m^3 ; koagulacija 200 g FeCl_3/m^3 19: predozonizacija 2,2 g O_3/m^3 ; koagulacija 200 g FeCl_3/m^3 20: predozonizacija 4,3 g O_3/m^3 ; koagulacija 200 g FeCl_3/m^3 21: predozonizacija 4,4 g O_3/m^3 ; koagulacija 200 g FeCl_3/m^3 22: predozonizacija 5,4 g O_3/m^3 ; koagulacija 100 g FeCl_3/m^3 , recirkulacija flokulacionog mulja23: predozonizacija 6,4 g O_3/m^3 ; koagulacija 100 g FeCl_3/m^3 , recirkulacija flokulacionog mulja24: predozonizacija 6,6 g O_3/m^3 ; koagulacija 100 g FeCl_3/m^3 , recirkulacija flokulacionog muljaulaz (C_0)- sirova voda

izlaz (C)- voda nakon kombinovanog tretmana predozonizacijom i koagulacijom

*MDL – detekcioni limit metode

**Slika 46.** Uticaj različitih doza ozona u predozonizaciji na promenu koncentracije (a) ukupnih aldehida i (b) formaldehida i acetaldehida u FeCl_3 koagulisanjoj vodi

Koncentracija formaldehida i acetaldehida se u procesu predozonizacije pri svim ispitivanim dozama ozona povećavala (tabela 46 i slika 45), kao što je i očekivano. Međutim, proces koagulacije sa FeCl_3 bez obzira na primenjenu dozu koagulanata (100 ili 200 g FeCl_3/m^3) doveo je do znatnog smanjenja količina ovih aldehida u odnosu na ozoniranu

vodu, a u nekim slučajevima i u odnosu na sirovu vodu (slika 46b). Tako je sadržaj formaldehida u koaguliranoj vodi bio u opsegu od 0,6-10,1 $\mu\text{g/l}$, a acetaldehida 0,45-4,44 $\mu\text{g/l}$ (tabela 47). Visok stepen smanjenja sadržaja formaldehida i acetaldehida u najvećoj meri je uticao na to da i sadržaj ukupnih aldehida izmerenih u koaguliranoj vodi bude znatno niži od sadržaja izmerenog u vodi nakon ozonizacije (tabela 46).

Nakon kombinovanog tretmana predozonizacijom i koagulacijom sa FeCl_3 izmerene su vrednosti koncentracije glioksala u opsegu od 1,12-5,35 $\mu\text{g/l}$ (tabela 47). Maskimalna produkcija aldehida koja je ostvarena nakon predozonizacije pri dozi ozona od 0,8 mg $\text{O}_3/\text{mg DOC}$ imala je za posledicu da se u vodi nakon koagulacije sa 100 g FeCl_3/m^3 uz recirkulaciju flokulacionog mulja, ostane rezidual od 5,35 $\mu\text{g/l}$ ovog aldehida, što je znatno uticalo na sumu aldehida, s obzirom da je ukupan sadržaj aldehida u koaguliranoj vodi iznosio 12,6 $\mu\text{g/l}$.

Najveća koncentracija metilglioksala od 2,28 $\mu\text{g/l}$ (tabela 39) izmerena je u koaguliranoj vodi nakon tretmana koji obuhvata predozonizaciju dozom ozona od 0,2 mg $\text{O}_3/\text{mg DOC}$ i koagulaciju sa 200 g FeCl_3/m^3 .

Može se zaključiti da se aldehidi formirani u procesu ozonizacije pri ispitivanim dozama od 0,1 do 0,9 mg $\text{O}_3/\text{mg DOC}$ efikasno mogu ukloniti u procesu koagulacije pri dozama koagulantata od 100 i 200 g FeCl_3/m^3 .

U tabeli 48 i na slici 47 predstavljene su srednje vrednosti merenja sadržaja pojedinačnih i ukupnih aldehida u sirovoj vodi i vodi nakon kombinovanog tretmana koji obuhvata predozonizaciju i koagulaciju sa $\text{FeCl}_3/\text{PACl}$.

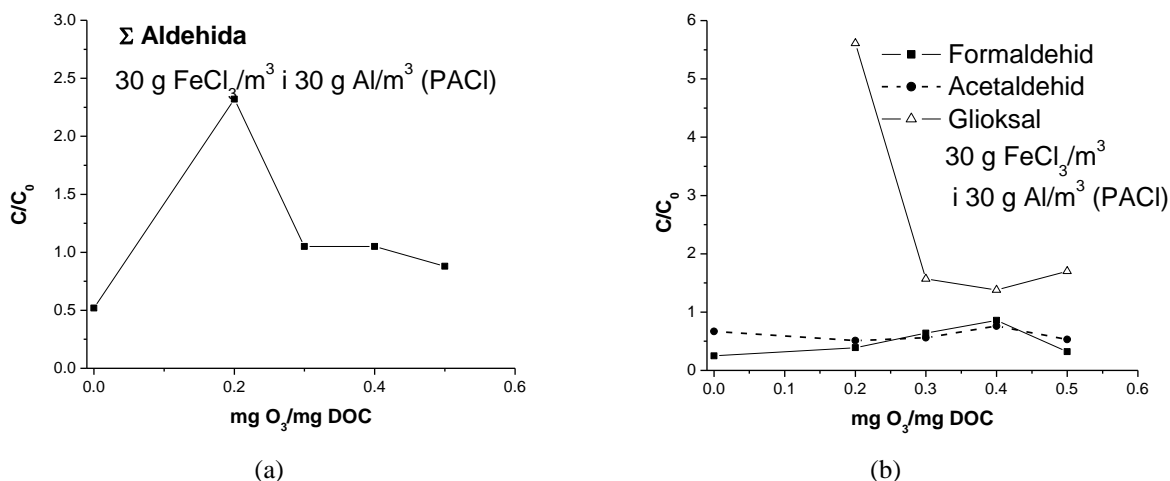
Tabela 48. Uticaj različitih doza ozona na efikasnost uklanjanja aldehida procesom koagulacije sa FeCl_3 u kombinaciji sa PACl

Primenjeni tretman	mg $\text{O}_3/\text{mg DOC}$	Formaldehid ($\mu\text{g/l}$)		Acetaldehid ($\mu\text{g/l}$)		Glioksal ($\mu\text{g/l}$)		Metilglioksal ($\mu\text{g/l}$)		Suma aldehida ($\mu\text{g/l}$)	
		Ulaz (C_0)	Izlaz (C)	Ulaz (C_0)	Izlaz (C)	Ulaz (C_0)	Izlaz (C)	Ulaz (C_0)	Izlaz (C)	Ulaz (C_0)	Izlaz (C)
25	-	3,96	1,00	7,12	4,79	<MDL*	<MDL*	<MDL*	<MDL*	11,1	5,79
26	0,2	1,80	0,71	3,21	1,64	2,71	15,2	<MDL*	0,40	7,72	17,9
27	0,3	1,88	1,20	2,63	1,46	3,95	6,20	<MDL*	<MDL*	8,46	8,86
28	0,4	2,33	2,01	2,01	1,53	5,69	7,83	0,88	<MDL*	10,9	11,4
29	0,5	2,12	0,67	2,56	1,36	3,54	6,02	1,47	0,47	9,69	8,52

25: koagulacija 30 g FeCl_3/m^3 i 30 g Al/m^3 (PACl), recirkulacija flokulacionog mulja, zeolit (10 g/ m^3)
 26: predozonizacija 3,0 g O_3/m^3 ; koagulacija 30 g FeCl_3/m^3 i 30 g Al/m^3 (PACl), recirkulacija flokulacionog mulja, zeolit (10 g/ m^3)
 27: predozonizacija 3,1 g O_3/m^3 koagulacija 30 g FeCl_3/m^3 i 30 g Al/m^3 (PACl), recirkulacija flokulacionog mulja, zeolit (10 g/ m^3)
 28: predozonizacija 3,6 g O_3/m^3 ; koagulacija 30 g FeCl_3/m^3 i 30 g Al/m^3 (PACl), recirkulacija flokulacionog mulja, zeolit (10 g/ m^3)
 29: predozonizacija 4,3 g O_3/m^3 ; koagulacija 30 g FeCl_3/m^3 i 30 g Al/m^3 (PACl), recirkulacija flokulacionog mulja, zeolit (10 g/ m^3)

ulaz (C_0)- sirova voda
 izlaz (C)- voda nakon kombinovanog tretmana predozonizacijom i koagulacijom

*MDL – detekcioni limit metode



Slika 47. Uticaj različitih doza ozona u predozonizaciji na promenu koncentracije (a) ukupnih aldehida i (b) formaldehida, acetaldehida i gliksala u vodi koagulisanjoj sa FeCl₃ u kombinaciji sa PACl (vrednosti < MDL nisu prikazane)

Rezultati predstavljeni u tabeli 48 pokazuju da se primenom koagulacije sa 30 g FeCl₃/m³ / 30 g Al/m³ (PACl) postiže da sadržaj formaldehida, acetaldehida i metilgliksala u koagulisanjoj vodi (0,67-2,01 μg/l; 1,36-1,64 μg/l i 0,40-0,47 μg/l, respektivno) bude znatno niži u odnosu na sadržaj u ozoniranoj vodi (9,03-16,0 μg/l; 3,17-10,8 μg/l i 2,96-4,54 μg/l, respektivno). Takođe, gliksal koji se formira pri procesu ozonizacije, veoma dobro se uklanja procesom koagulacije sa FeCl₃/PACl, ali ovaj proces ne omogućava smanjenje sadržaja ovog jedinjenja u odnosu na sadržaj u sirovoj vodi. Koncentracija gliksala u tretiranoj vodi kreće se u opsegu od 6,02-15,2 μg/l.

Najveći sadržaj ukupnih aldehida od 17,9 μg/l u vodi koagulisanjoj sa FeCl₃/PACl zaostaje nakon tretmana koji obuhvata predozonizaciju sa 0,2 mg O₃/mg DOC, i posledica je najveće koncentracije gliksala izmerene u FeCl₃/PACl koagulisanjoj vodi (15,2 μg/l). Kao i u slučaju tretmana koji obuhvataju predozonizaciju i koagulaciju sa FeCl₃ (tabela 47), i koagulacija sa kombinacijom koagulanata omogućava smanjenje sadržaja aldehida u odnosu na koncentracije izmerene u vodi nakon oksidacionog predtretmana. *Ivančev-Tumbas i Dalmacija (2001)*, kao i *Agbaba i sar (2004)* takođe ukazuju na to da se procesom koagulacije sa PACl može postići značajno smanjenje sadržaja aldehida u vodi.

Ako se uzmu u obzir svi rezultati dobijeni za tretmane koji obuhvataju primenu predozonizacije pri dozama ozona od 0,1-0,9 mg O₃/mg DOC i koagulacije sa FeCl₃ (100-200 g FeCl₃/m³) i kombinacijom koagulanata (30 g FeCl₃/m³ / 30 g Al/m³ uz recirkulaciju flokulacionog mulja i adsorpciju na zeolitu), može se zaključiti da se najbolji rezultati u smanjenju sadržaja POM postižu primenom 0,2-0,4 mg O₃/mg DOC u predtretmanu i koagulacije sa FeCl₃/PACl. Pri ovim uslovima tretmana smanjenje vrednosti DOC iznosi oko 50%, postiže se najveće smanjenje sadržaja POM u vodi izraženo preko vrednosti permanganatnog broja (PB = 7,75 -8,80 mg KMnO₄/l). Efikasno uklanjanje aromatičnih i hidrofobnih struktura u procesu koagulacije (smanjenje UV₂₅₄ apsorbanciju i SUVA za oko 95% i 90% respektivno, u odnosu na sirovu vodu) rezultovalo je smanjenjem vrednosti potencijala formiranja dezinfekcionih nusproizvoda hlora (PFTHM = 158-213 μg/l, PFHAA = 33,0-62,6 μg/l). Sadržaj aldehida u koagulisanjoj vodi pri ovom tretmanu iznosio je 8,86-17,9 μg/l, a sadržaj formaldehida čija je MDK vrednost za vodu za piće 900 μg/l (*Sl. list SRJ 42/98*), daleko je niži od ove vrednosti i iznosi svega 0,71 μg/l.

6.4. ISPITIVANJE UTICAJA PRIMENE OZON/VODONIK-PEROKSIDA U PREDTRETMANU NA EFIKASNOST UKLANJANJA POM I ARSENA PROCESIMA KOAGULACIJE I FLOKULACIJE NA POLUINDUSTRIJSKOM POSTROJENJU

6.4.1. Uticaj primene ozon/vodonik-peroksida u predtretmanu na efikasnost uklanjanja POM i arsena procesom koagulacije sa FeCl_3 i $\text{FeCl}_3/\text{PACl}$

Hidroksil radikali, kao oksidacioni agensi u $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ procesu, predstavljaju veoma reaktivno oksidaciono sredstvo, koje stupanjem u reakciju sa aromatičnim strukturama i nezasićenim vezama prisutnim u molekulima POM može omogućiti smanjenje njihovog sadržaja, kao i prekursora THM i HAA u vodi, procesom koagulacije i flokulacije (Kleiser i Frimmel, 2000).

Uticaj $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ procesa na efikasnost procesa koagulacije i flokulacije u smanjenu sadržaja POM i arsena u vodi, praćen je na poluindustrijskom postrojenju za tretman vode za piće. Mnogi autori su ukazali na činjenicu da efikasnost procesa oksidacije sa $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ zavisi od doze O_3 i H_2O_2 , kao i od njihovog međusobnog odnosa (Paillard i sar., 1988; Glaze i Kang, 1989a,b). Zbog toga je vršeno ispitivanje uticaja $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ procesa pri različitim dozama O_3 i H_2O_2 . Na osnovu rezultata predstavljenih u poglavlju 6.3., odabran je opseg doza ozona od 0,2-0,5 mg O_3/mg DOC, pri kojima su postignuti najbolji efekti uklanjanja POM iz vode koagulacijom. Kako bi se ispitao uticaj različitog odnosa O_3 i H_2O_2 na efikasnost oksidacije, pri primeni doza ozona od 0,3 i 0,4 mg O_3/mg DOC izvršeno je kombinovanje ozona sa H_2O_2 , pri različitom odnosu ($\text{H}_2\text{O}_2:\text{O}_3 = 1:2; 1:1; 2:1$).

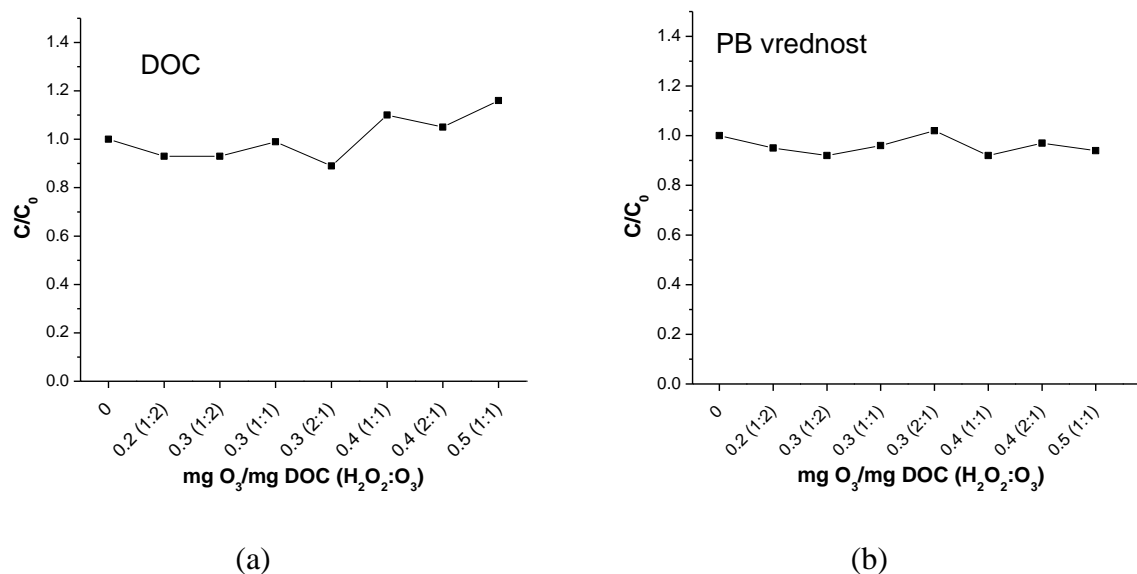
Rezultati merenja promena vrednosti DOC, PB, UV_{254} apsorpcije i SUVA pre i nakon primene $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ procesa su prikazani u tabeli 49 i na slikama 48 i 49.

Tabela 49. Uticaj $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ procesa na sadržaj POM u vodi

Doza O_3 (g/m^3)	mg O_3/mg DOC	$\text{H}_2\text{O}_2:\text{O}_3$	DOC (mg/l)		PB (mg KMnO_4/l)		UV_{254} (cm^{-1})		SUVA ($1 \text{ mg}^{-1} \text{ m}^{-1}$)	
			Ulaz (C_0)	Izlaz (C)	Ulaz (C_0)	Izlaz (C)	Ulaz (C_0)	Izlaz (C)	Ulaz (C_0)	Izlaz (C)
2,0	0,2	1:2	10,8	9,99	37,6	35,9	0,507	0,690	4,69	6,91
2,2	0,3	1:2	7,18	6,69	39,3	36,1	0,507	0,438	7,06	6,55
2,7	0,3	1:1	9,06	9,00	38,4	36,8	0,518	0,519	5,72	5,77
2,2	0,3	2:1	7,36	6,57	37,7	38,6	0,508	0,455	6,90	6,93
3,4	0,4	1:1	8,78	9,63	38,8	35,7	0,446	0,359	5,08	3,73
2,9	0,4	2:1	8,34	8,76	38,0	36,8	0,522	0,460	6,26	5,25
4,3	0,5	1:1	8,12	9,4	39,0	36,6	0,423	0,354	5,21	3,77

ulaz (C_0)- sirova voda
izlaz (C)- voda nakon primene $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ procesa

Rezultati prikazani na slici 48a ukazuju na to da primena manjih doza ozona u O_3/H_2O_2 procesu (0,2 i 0,3 mg O_3 /mg DOC), bez obzira na primenjen odnos sa vodonik-peroksidom ($H_2O_2:O_3 = 1:2; 1:1; 2:1$) omogućava smanjenje sadržaja DOC u vodi do 11%, u odnosu na sirovu vodu. Može se pretpostaviti da O_3/H_2O_2 proces pri navedenim dozama i odnosima O_3 i H_2O_2 omogućavaju formiranje OH radikala koji u reakciji sa POM dovode do raskidanja dvostrukih veza i formiranja organskih peroksil radikala. U međusobnim reakcijama peroksil radikala može doći do formiranja aldehida, ketona ili CO_2 (Kleiser i Frimmel, 2000), što ima za posledicu smanjenje DOC vrednosti.



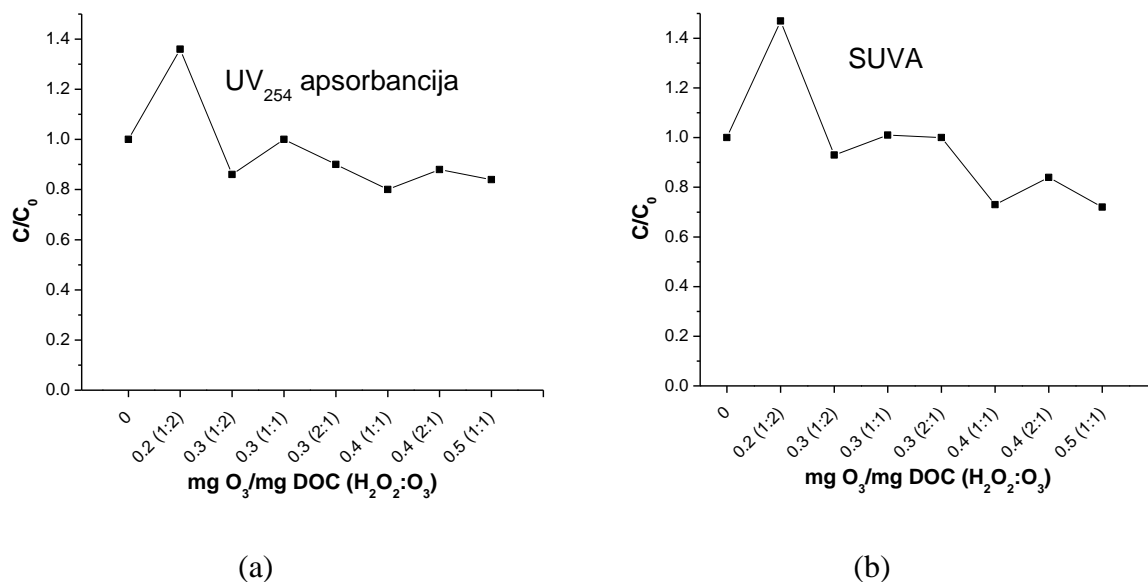
Slika 48. Promena (a) sadržaja DOC i (b) vrednosti PB u zavisnosti od primenjene doze ozona i vodonik-peroksida u O_3/H_2O_2 procesu

Vrednosti C/C_0 odnosa od 1,05-1,16, dobijene merenjem sadržaja DOC pre i nakon primene većih doza ozona (0,4 i 0,5 mg O_3 /mg DOC) u O_3/H_2O_2 procesu, međutim ukazuju da u vodi nakon oksidacije dolazi do povećanja vrednosti DOC, u odnosu na vrednost u sirovoj vodi, što je u skladu sa rezultatima dobijenim pri oksidaciji ozonom (poglavlje 6.3.1.). Može se pretpostaviti da pri ovim dozama O_3 i H_2O_2 dolazi do formiranja veće koncentracije OH radikala, koji imaju visoku oksidacionu moć (Carey, 1992), zbog čega izazivaju oksidaciju dodatnih struktura POM koje nisu bile okarakterisane inicijalnom vrednošću DOC, i time povećavaju vrednost ovog parametra (Singer i sar., 2003).

Dobijeni odnosi C/C_0 za permanganatni broj kreću se u uskom opsegu od 0,92-1,02 (slika 48b). Međutim, u ovom slučaju treba uzeti u obzir da, pored POM prisutnih u ispitivanoj vodi, u reakciju sa $KMnO_4$ stupa i sam H_2O_2 ukoliko zaostane u vodi nakon oksidacije sa O_3/H_2O_2 .

Rezultati merenja UV apsorbanije na 254 nm (slika 49a), ukazuju na to da O_3/H_2O_2 , iako ne doprinosi smanjenju sadržaja POM u vodi, dovodi do značajne promene u strukturi ovih molekula, što može imati značajan uticaj na njihovo uklanjanje, ukoliko se ovaj proces primenjuje kao predtretman ispred nekih drugih procesa u tretmanu vode za piće. Kao i u slučaju ozona (slika 28a), najniža ispitivana doza O_3/H_2O_2 (0,2 mg O_3 /mg DOC; $H_2O_2:O_3 = 1:2$) prouzrokovala je povećanje vrednosti UV_{254} u odnosu na sirovu vodu ($C/C_0 = 1,36$). Ovo može biti posledica oksidacije POM, malom dozom O_3/H_2O_2 pri čemu se kako ukazuju Yan i sar. (2007) formiraju hidrofobne neutralne strukture srednje molekulske mase, koje apsorbuju

UV zračenje na 254 nm (Kleiser i Frimmel, 2000). Iz C/C_0 odnosa prikazanog na slici 49a može se uočiti da sa porastom koncentracije oksidacionog sredstva, dolazi do opadanja sadržaja UV_{254} apsorbujućih materija u vodi. Ovakav trend promena UV_{254} apsorbanције u skladu je sa promenama vrednosti ovog parametra nakon ozonizacije (slika 28a).



Slika 49. Promena vrednosti (a) UV_{254} apsorbancije i (b) SUVA u zavisnosti od primenjene doze ozona i vodonik-peroksida u O_3/H_2O_2 procesu

Promene vrednosti SUVA, kao što se može videti iz rezultata predstavljenih na slici 49b, pratile su trend promena vrednosti UV_{254} apsorbancije. Najniža ispitivana doza ozona od 0,2 mg O₃/mg DOC (H₂O₂:O₃ = 1:2) uslovlila je povećanje SUVA vrednosti u odnosu na sirovu vodu ($C/C_0 = 1,47$) što, u skladu sa Yan i sar. (2007) ukazuje na porast količine hidrofobne frakcije POM nakon oksidacije. Povećanjem doze ozona i vodonik-peroksida, uspostavlja se trend opadanja SUVA vrednosti (do 28%, u odnosu na sirovu vodu). Može se pretpostaviti da je smanjenje SUVA vrednosti posledica dalje oksidacije hidrofobne frakcije i povećanja udela hidrofilne frakcije POM (Swietlik i sar., 2004). Ipak, u vodi na osnovu SUVA vrednosti i dalje zaostaje POM pretežno hidrofobnog karaktera (SUVA = 3,73-6,93 l mg⁻¹ m⁻¹).

U tabeli 50 su prikazani rezultati merenja sadržaja POM u sirovoj vodi, vodi nakon tretmana koagulacijom i nakon kombinovanog tretmana koji obuhvata primenu O_3/H_2O_2 procesa i koagulaciju sa FeCl₃.

Na osnovu rezultata predstavljenih u tabeli 50 i na slici 50, može se uočiti da primena procesa koagulacije uz predtretman O_3/H_2O_2 procesom doprinosi smanjenju sadržaja POM izraženih preko sadržaja DOC i PB vrednosti. U odnosu na sam proces koagulacije sa 200 g FeCl₃/m³ (tretman 17) koji omogućava smanjenje sadržaja DOC za 51%, uočava se da različite doze oksidacionog sredstva u predtretmanu pokazuju različit uticaj na stepen smanjenja DOC u procesu koagulacije.

Kao najefikasniji u smanjenju sadržaja DOC, pokazao se tretman koji u predtretmanu obuhvata oksidaciju sa 0,3 mg O₃/mg DOC (H₂O₂ : O₃ = 1:2) uz koagulaciju sa 200 g FeCl₃/m³, koji je omogućio da u vodi nakon koagulacije zaostane nizak sadržaj DOC od 2,50 mg C/l.

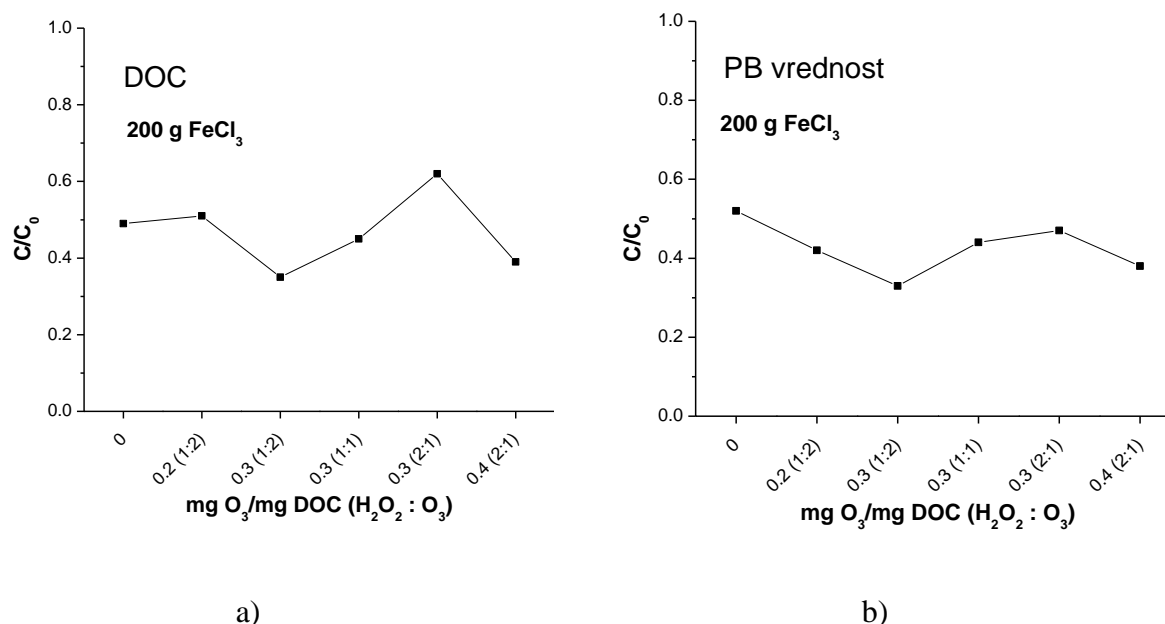
Tabela 50. Uticaj O_3/H_2O_2 procesa na efikasnost uklanjanja POM procesom koagulacije sa $FeCl_3$

Primenjeni tretman	mg O_3 /mg DOC	$H_2O_2 : O_3$	DOC (mg/l)		PB (mg $KMnO_4$ /l)		UV_{254} (cm^{-1})		SUVA ($1\text{ mg}^{-1}\text{ m}^{-1}$)		As ($\mu\text{g/l}$)	
			Ulaz (C_0)	Izlaz (C)	Ulaz (C_0)	Izlaz (C)	Ulaz (C_0)	Izlaz (C)	Ulaz (C_0)	Izlaz (C)	Ulaz (C_0)	Izlaz (C)
17	-	-	6,90	3,40	37,0	19,1	0,449	0,174	6,51	5,12	98,6	3,20
30	0,2	1:2	10,8	5,50	37,6	15,9	0,507	0,168	4,69	3,05	106	1,50
31	0,3	1:2	7,18	2,50	39,3	13,1	0,507	0,140	7,06	5,60	133	1,65
32	0,3	1:1	9,06	4,06	38,4	16,9	0,518	0,190	5,72	4,68	108	0,90
33	0,3	2:1	7,36	4,54	37,7	17,7	0,508	0,194	6,90	4,27	161	0,80
34	0,4	2:1	8,34	3,28	38,0	14,6	0,522	0,165	6,26	5,03	129	0,80

17: koagulacija 200 g $FeCl_3/m^3$
30: O_3/H_2O_2 proces 2,0 g O_3/m^3 ; koagulacija 200 g $FeCl_3/m^3$
31: O_3/H_2O_2 proces 2,2 g O_3/m^3 ; koagulacija 200 g $FeCl_3/m^3$
32: O_3/H_2O_2 proces 2,7 g O_3/m^3 ; koagulacija 200 g $FeCl_3/m^3$
33: O_3/H_2O_2 proces 2,2 g O_3/m^3 ; koagulacija 200 g $FeCl_3/m^3$
34: O_3/H_2O_2 proces 2,9 g O_3/m^3 ; koagulacija 200 g $FeCl_3/m^3$

ulaz (C_0)- sirova voda
izlaz (C)- voda nakon kombinovanog tretmana - O_3/H_2O_2 proces i koagulacija

Na slici 50 prikazan je trend promene sadržaja DOC i vrednosti permanganatnog broja nakon koagulacije sa $FeCl_3$, u zavisnosti od doze ozona i vodonik-peroksida u O_3/H_2O_2 procesu.



Slika 50. Uticaj različitih doza ozona i vodonik-peroksida u O_3/H_2O_2 procesu na promenu (a) sadržaja DOC i (b) vrednosti PB u $FeCl_3$ koagulisanjoj vodi

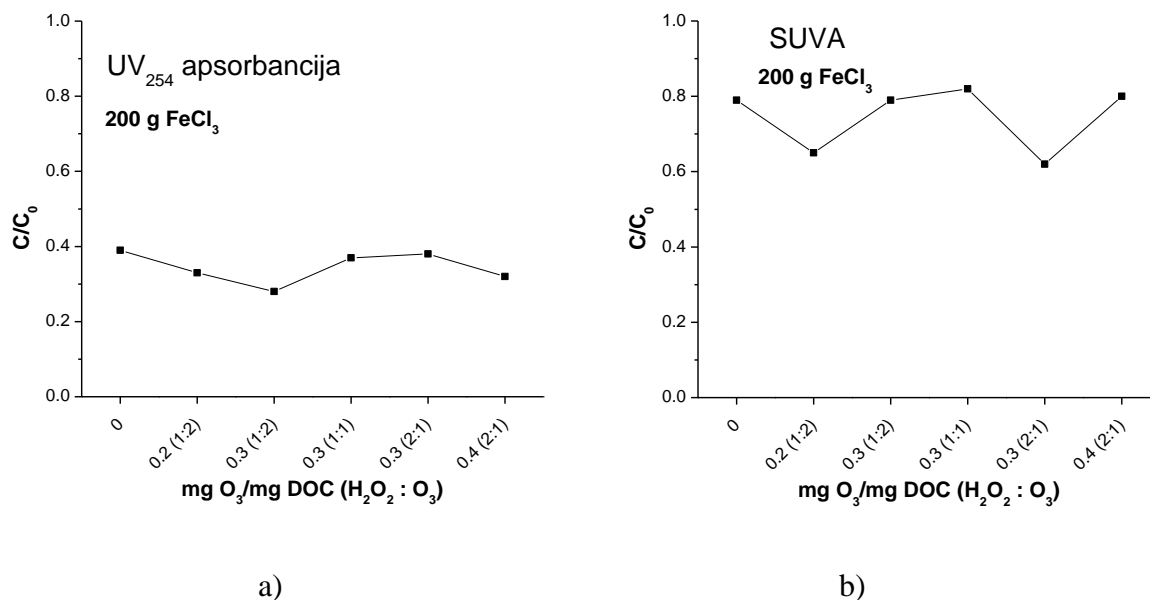
Ako se uporede različiti odnosi između H_2O_2 i O_3 (1:2, 1:1 i 2:1) pri istoj dozi ozona od 0,3 mg O_3 /mg DOC može se uočiti da povećanje koncentracije H_2O_2 u odnosu na koncentraciju O_3 ima za posledicu opadanje efikasnosti procesa koagulacije sa aspekta

smanjenja sadržaja DOC (slika 50a). Povećanje doze H_2O_2 u O_3/H_2O_2 procesu vodi povećanju koncentracije OH radikala (Kleiser i Frimmel, 2000). Može se pretpostaviti da zbog svoje visoke reaktivnosti OH radikali brzo reaguju i vrše transformaciju hidrofobnih frakcija POM do hidrofilnijih molekula, koji se slabije uklanjaju u procesu koagulacije sa $FeCl_3$ (Yan i sar., 2007).

Sa druge strane, može se zaključiti da povećanje doze ozona (sa 0,2 na 0,3 mg O_3 /mg DOC i sa 0,3 na 0,4 mg O_3 /mg DOC), pri istom odnosu H_2O_2 i O_3 (1:2 i 2:1, respektivno), doprinosi povećanju efikasnosti procesa koagulacije sa $FeCl_3$. Može se pretpostaviti da pri povećanju doze O_3 u odnosu na dozu H_2O_2 prevladava mehanizam oksidacije POM ozonom, u odnosu na radikalski mehanizam. U skladu sa ranijim zapažanjima, ozon pri ovim dozama omogućava formiranje dodatne hidrofobne neutralne POM srednjih molekulskih masa, što doprinosi njihovom boljem uklanjanju u procesu koagulacije (Yan i sar., 2007).

Srednje vrednosti permanganatnog broja (tabela 50), kao i C/C_0 vrednosti za ovaj parametar (slika 50b) ukazuju na to da se primenom koagulacije sa 200 g $FeCl_3/m^3$ uz O_3/H_2O_2 kao predtretman može postići za 10-40% veće smanjenje sadržaja POM, koje je moguće oksidovati sa $KMnO_4$ u kiseloj sredini, u odnosu na sam tretman koagulacije (200 g $FeCl_3/m^3$), bez prethodne oksidacije. Postignuta efikasnost smanjenja PB (za 53-67%, u odnosu na sirovu vodu) u skladu je sa rezultatima dobijenim za promenu sadržaja DOC, a kao najefikasniji tretman za smanjenje PB vrednosti pokazala se koagulacija sa 200 g $FeCl_3/m^3$ uz oksidacioni predtretman sa 0,3 mg O_3 /mg DOC ($H_2O_2 : O_3 = 1:2$).

Na slici 51 prikazana je promena UV_{254} apsorbancije i SUVA vrednosti nakon koagulacije sa $FeCl_3$, u zavisnosti od doze ozona i vodonik-peroksida u O_3/H_2O_2 procesu.



Slika 51. Uticaj primene različitih doza ozona i vodonik-peroksida u O_3/H_2O_2 procesu na promenu (a) UV_{254} i (b) SUVA u $FeCl_3$ koagulisanjoj vodi

Procesom koagulacije sa 200 g $FeCl_3/m^3$ bez oksidacionog predtretmana vrednost UV_{254} apsorbancije smanjena je za 61% u odnosu na sirovu vodu (slika 51a).

U skladu sa rezultatima dobijenim za DOC i PB (slika 50), kao najefikasniji za smanjenje sadržaja UV_{254} apsorbujućih materija pokazao se tretman koji obuhvata oksidaciju sa 0,3 mg O_3 /mg DOC ($H_2O_2 : O_3 = 1:2$) uz koagulaciju sa 200 g $FeCl_3/m^3$. Smanjenje UV_{254}

apsorbancije pri ovom tretmanu iznosilo je 72%, u odnosu na sirovu vodu, što je za 18% veća efikasnost u odnosu na proces koagulacije bez predtretmana. Povećanje doze ozona doprinosi povećanju efikasnosti koagulacije sa FeCl_3 u smanjenju sadržaja UV_{254} apsorbujućih materija, dok povećanje koncentracije H_2O_2 u odnosu na koncentraciju O_3 ima za posledicu opadanje efikasnosti procesa koagulacije u smanjenja vrednosti UV_{254} apsorbcije, što je takođe u skladu sa rezultatima dobijenim za DOC.

Smanjenje SUVA vrednosti procesom koagulacije sa FeCl_3 bez predtretmana iznosio je 21% u odnosu na sirovu vodu. Ovo nam može ukazati na to da je u koagulisanjoj vodi zaostao visok sadržaj hidrofobnih visokomolekularnih materija, i to oko 80%, u odnosu na ukupan sadržaj POM u ovoj vodi. Bez obzira na izraženo oksidaciono delovanje OH radikala, kao glavnog oksidacionog agensa u $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ procesu, dobijeni C/C_0 odnosi od 0,62-0,82 (slika 51b), ukazuju da u vodi nakon oksidacije i koagulacije sa FeCl_3 bez obzira na dozu oksidacionog sredstva, zaostaje značajan sadržaj hidrofobnih materija ($\text{SUVA} = 3,05\text{-}5,60 \text{ l mg}^{-1} \text{ m}^{-1}$).

Na osnovu svega izloženog, može se konstatovati da se, pri ispitivanom opsegu doza od 0,2-0,5 mg $\text{O}_3/\text{mg DOC}$ ($\text{H}_2\text{O}_2:\text{O}_3 = 1:2; 1:1; 2:1$), primenom doze ozona od 0,3 mg $\text{O}_3/\text{mg DOC}$ ($\text{H}_2\text{O}_2 : \text{O}_3 = 1:2$), može postići najbolji uticaj na povećanje efikasnosti procesa koagulacije sa FeCl_3 (200 g FeCl_3/m^3), pri čemu je u koagulisanjoj vodi izmereno smanjenje sadržaja DOC i vrednosti PB za 65%, 67% u odnosu na sirovu vodu, respektivno. Pri ovoj dozi $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ koagulacijom je postignuto smanjenje vrednosti UV_{254} apsorbcija i SUVA za 72% i 21%, u odnosu na sirovu vodu, respektivno. Poredeći ove rezultate sa najefikasnijim tretmanom koji obuhvata predozonizaciju i koagulaciju sa FeCl_3 (0,4 mg $\text{O}_3/\text{mg DOC}$; 200 g FeCl_3/m^3) može se zaključiti da se postiže sličan stepen smanjenja DOC i PB vrednosti (smanjenje DOC za 60% i PB za 66%, slika 29), ali omogućava bolje uklanjanje hidrofobnih i aromatičnih struktura (smanjenje UV_{254} apsorbcija i SUVA za 82% i 55%, respektivno, u odnosu na sirovu vodu), što se može odraziti na stepen uklanjanja prekursora oksidacionih nusproizvoda.

Pored promene sadržaja POM, nakon procesa koagulacije sa FeCl_3 uz predtretman sa $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$, praćena je i promena sadržaja arsena u vodi (tabela 50). Izmerene koncentracije arsena u koagulisanjoj vodi nakon koagulacije sa 200 g FeCl_3/m^3 uz $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ proces u predtretmanu (0,2-0,4 mg $\text{O}_3/\text{mg DOC}$; $\text{H}_2\text{O}_2:\text{O}_3 = 1:2; 1:1; 2:1$) bile su niže od 5 $\mu\text{g/l}$, što znači da tretirana voda ima zadovoljavajući kvalitet sa aspekta sadržaja arsena, propisan za vodu za piće (MDK = 10 $\mu\text{g/l}$; *Sl.list SRJ 42/98*).

Uticaj $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ procesa na efikasnost koagulacije sa kombinacijom koagulanata $\text{FeCl}_3/\text{PACl}$ u smanjenju sadržaja POM ispitivan je pri dozama od 0,3 mg $\text{O}_3/\text{mg DOC}$, 0,4 mg $\text{O}_3/\text{mg DOC}$ i 0,5 mg $\text{O}_3/\text{mg DOC}$, pri odnosu $\text{H}_2\text{O}_2:\text{O}_3 = 1:1$. Koagulantni su kombinovani u sledećim odnosima: 30 g $\text{FeCl}_3/\text{m}^3/ 30 \text{ g Al}/\text{m}^3$ (PACl) i 20 g $\text{FeCl}_3/\text{m}^3/ 20 \text{ g Al}/\text{m}^3$ (PACl). Uzimajući u obzir da je kombinacija koagulanata pri dozi od 30 g $\text{FeCl}_3/\text{m}^3/ 30 \text{ g Al}/\text{m}^3$ (PACl) uz predtretman ozonom, pokazala veoma visok stepen smanjenja sadržaja POM (*poglavlje 6.3.*), kao i činjenicu da je $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ proces snažnije oksidaciono sredstvo, ispitana je i mogućnost kombinovanja ovog oksidacionog predtretmana sa manjim dozama koagulanata (20 g $\text{FeCl}_3/\text{m}^3/ 20 \text{ g Al}/\text{m}^3$ (PACl)).

U tabeli 51 su prikazani rezultati merenja sadržaja i karakteristika POM u sirovoj i koagulisanjoj vodi i nakon kombinovanog tretmana koji obuhvata primenu $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ procesa i koagulaciju.

Tabela 51. Uticaj O₃/H₂O₂ procesa na efikasnost uklanjanja POM procesom koagulacije sa FeCl₃ u kombinaciji sa PACl

Primenjeni tretman	mg O ₃ /mg DOC	H ₂ O ₂ : O ₃	DOC (mg/l)		PB (mg KMnO ₄ /l)		UV ₂₅₄ (cm ⁻¹)		SUVA (1 mg ⁻¹ m ⁻¹)		As (µg/l)	
			Ulaz (C ₀)	Izlaz (C)	Ulaz (C ₀)	Izlaz (C)	Ulaz (C ₀)	Izlaz (C)	Ulaz (C ₀)	Izlaz (C)	Ulaz (C ₀)	Izlaz (C)
25	-	-	6,44	2,94	36,1	10,5	0,416	0,050	6,46	1,70	88,5	3,53
35	0,3	1:1	10,1	4,12	38,3	8,60	0,452	0,043	4,48	1,04	83,9	2,34
36	0,4	1:1	8,78	3,92	38,8	7,70	0,446	0,015	5,08	0,38	78,3	3,97
37	0,5	1:1	8,12	3,09	39,5	8,20	0,423	0,040	5,21	1,29	80,4	2,88
38	0,4	1:1	9,12	5,34	38,1	12,4	0,461	0,087	5,05	1,63	91,5	3,51
39	0,5	1:1	8,58	4,48	38,0	9,72	0,461	0,054	5,37	1,21	93,7	3,75

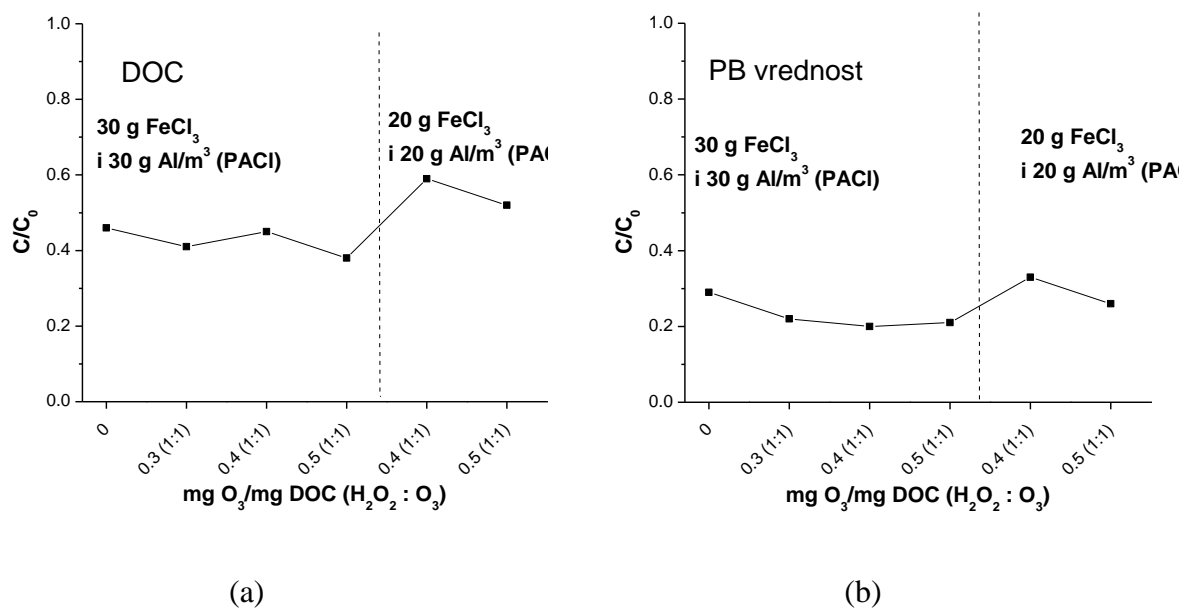
25: koagulacija 30 g FeCl₃/m³ i 30 g Al/m³ (PACl), recirkulacija flokulacionog mulja, zeolit (10 g/m³)
35: O₃/H₂O₂ proces 3,6 g O₃/m³; koagulacija 30 g FeCl₃/m³ i 30 g Al/m³ (PACl), recirkulacija flokulacionog mulja, zeolit (10 g/m³)
36: O₃/H₂O₂ proces 3,3 g O₃/m³; koagulacija 30 g FeCl₃/m³ i 30 g Al/m³ (PACl), recirkulacija flokulacionog mulja, zeolit (10 g/m³)
37: O₃/H₂O₂ proces 4,3 g O₃/m³; koagulacija 30 g FeCl₃/m³ i 30 g Al/m³ (PACl), recirkulacija flokulacionog mulja, zeolit (10 g/m³)
38: O₃/H₂O₂ proces 3,6 g O₃/m³; koagulacija 20 g FeCl₃/m³ i 20 g Al/m³ (PACl), recirkulacija flokulacionog mulja, zeolit (10 g/m³)
39: O₃/H₂O₂ proces 4,2 g O₃/m³; koagulacija 20 g FeCl₃/m³ i 20 g Al/m³ (PACl), recirkulacija flokulacionog mulja, zeolit (10 g/m³)

ulaz (C₀)- sirova voda
izlaz (C)- voda nakon kombinovanog tretmana - O₃/H₂O₂ proces i koagulacija

Rezultati promene vrednosti DOC u kombinovanim tretmanima koji obuvataju koagulaciju sa FeCl₃/PACl u kombinaciji sa O₃/H₂O₂ procesom u predtretmanu (slika 52a), ukazuju na to da se sadržaj POM u vodi tokom svih ispitivanih tretmana smanjuje za 41-62%, u odnosu na sirovu vodu. Sa povećanjem doze koagulanata, povećava se i efikasnost tretmana u smanjenju sadržaja POM izraženog preko vrednosti DOC, što je u skladu sa ranijim zapažanjima (*diskusija u poglavlju 6.3.1.*).

Tretmani koji su obuhvatali primenu O₃/H₂O₂ procesa pri dozama od 0,3-0,5 mg O₃/mg DOC (H₂O₂:O₃ = 1:1) u predtretmanu u kombinaciji sa 30 g FeCl₃/m³/30 g Al/m³ (PACl) u procesu koagulacije, pokazali su sličnu efikasnost u smanjenju sadržaja DOC, na šta ukazuju vrednosti C/C₀ u uskom opsegu od 0,38-0,45. Kao što se vidi na slici 52a, efikasnost procesa naglo opada sa smanjenjem količine kogulanata na 20 g FeCl₃/m³ i 20 g Al/m³ (PACl). Može se zaključiti da se smanjenje doze koagulanata ne može kompenzovati povećanjem doze oksidacionog sredstva u predtretmanu, i na taj način omogućiti bolju efikasnost tretmana. Dobijeni rezultati u skladu su sa ranijim zapažanjima (*poglavlje 6.3.1.*).

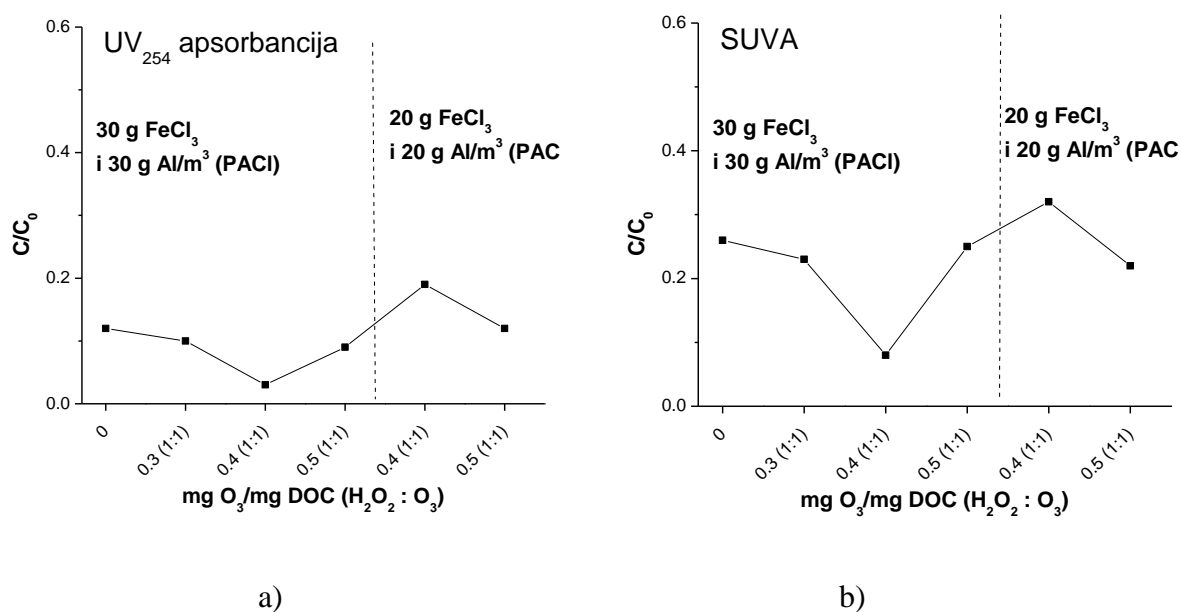
Isti trend pokazuje i promena vrednosti PB (slika 52b). Pri primeni veće doze koagulanata (30 g FeCl₃/m³/30 g Al/m³ (PACl)), postiže se smanjenje vrednosti PB za oko 80%, u odnosu na sirovu vodu, dok se pri manjoj dozi koagulanata ovaj procenat kreće između 67-74%. Najbolju efikasnost (C/C₀ oko 0,20) sa aspekta smanjenja sadržaja POM koje se mogu oksidovati sa KMnO₄ u kiseloj sredini pokazali su tretmani koji obuhvataju primenu 0,3-0,5 mg O₃/mg DOC, pri H₂O₂:O₃ odnosu 1:1 i koagulaciju sa 30 g FeCl₃/m³/30 g Al/m³ (PACl).



Slika 52. Uticaj različitih doza ozona i vodonik-peroksida u O_3/H_2O_2 procesu na promenu (a) sadržaja DOC i (b) vrednosti PB u vodi koagulisanoj sa $FeCl_3$ u kombinaciji sa PACl

Ovi tretmani omogućavaju postizanje veoma niske PB vrednosti od 7,70-8,60 mg $KMnO_4/l$. Ovako dobra efikasnost u smanjenju sadržaja POM koje se mogu oksidovati sa $KMnO_4$ u kiselj sredini postiže se jedino još primenom predozonizacije sa 0,2-0,4 mg O_3/mg DOC uz koagulaciju sa 30 g $FeCl_3/m^3$ / 30 g Al/m^3 (PACl).

Proces koagulacije sa 30 g $FeCl_3/m^3$ / 30 g Al/m^3 (PACl), kojem prethodi oksidacioni predtretman sa 0,4 mg O_3/mg DOC ($H_2O_2:O_3 = 1:1$) pokazao se kao najefikasniji u uklanjanju POM koje apsorbuju UV zračenje na 254 nm (smanjenje za 97%, u odnosu na sirovu vodu), što je praćeno i smanjenjem vrednosti SUVA za 92% (slika 53).



Slika 53. Uticaj primene različitih doza ozona i vodonik-peroksida u O_3/H_2O_2 procesu na promenu (a) UV_{254} i (b) SUVA u vodi koagulisanoj sa $FeCl_3$ u kombinaciji sa PACl

Kako rezultati na slici 53 pokazuju efikasnost tretmana u smanjenju vrednosti UV_{254} apsorbanције i SUVA opada sa smanjenjem količine koagulanata, što je u skladu sa rezultatima dobijenim za promenu vrednosti DOC i PB (slika 53). Niska vrednost SUVA koja je izmerena u koagulisanjoj vodi ($0,02-1,70 \text{ L mg}^{-1} \text{ m}^{-1}$, tabele 39 i 51) ukazuje na to da se, kao i u slučaju koagulacije sa $\text{FeCl}_3/\text{PACl}$ bez predtretmana, kombinacijom ozona i $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ procesa sa ovim koagulantom može veoma efikasno ukloniti hidrofobna visokomolekularna frakcija POM. Kao i pri koagulaciji sa FeCl_3 , kombinovanjem ispitivanih oksidacionih predtretmana i koagulacije sa FeCl_3 (tabele 29 i 42), nije bilo moguće efikasno smanjenje sadržaja hidrofobne frakcije POM u vodi, na šta ukazuju vrednosti SUVA tretirane vode u opsegu od $1,96-5,33 \text{ L mg}^{-1} \text{ m}^{-1}$.

Ako se uporede rezultati nakon koagulacije sa FeCl_3 i $\text{FeCl}_3/\text{PACl}$ uz $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ kao predtretman, može se zaključiti da najbolji tretman, koji obuhvata $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ proces i koagulaciju sa FeCl_3 ($0,3 \text{ mg O}_3/\text{mg DOC}$; $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{O}_3 = 1:2$; $200 \text{ g FeCl}_3/\text{m}^3$), omogućava smanjenje vrednosti DOC, PB, UV_{254} apsorbancije i SUVA za 65%, 67%, 72% i 21%, u odnosu na sirovu vodu, respektivno. Međutim, tretman koji se pokazao kao najefikasniji obuhvata koagulaciju sa $30 \text{ g FeCl}_3/\text{m}^3 / 30 \text{ g Al}/\text{m}^3$ (PACl) uz predhodnu oksidaciju sa $0,4 \text{ mg O}_3/\text{mg DOC}$ ($\text{H}_2\text{O}_2:\text{O}_3 = 1:1$), pri čemu se postiže smanjenje vrednosti DOC, PB, UV_{254} apsorbancije i SUVA za 55%, 80%, 97% i 92%, u odnosu na sirovu vodu. Veća efikasnost procesa koagulacije sa $\text{FeCl}_3/\text{PACl}$ sa i bez oksidacionih predtretmana, može se objasniti različitim mehanizmom koagulacije sa FeCl_3 i $\text{FeCl}_3/\text{PACl}$, kao i povoljnijom pH vrednošću ($\text{pH} = 7,0 \pm 0,1$) za koagulaciju sa kombinacijom koagulanata, u odnosu na koagulaciju sa FeCl_3 (*diskusija u poglavlju 6.2.1.*).

Poređenjem efikasnosti koagulacije sa $\text{FeCl}_3/\text{PACl}$ uz O_3 i $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ u predtretmanu, može se zaključiti da ovi procesi ne pokazuju značajne razlike u pogledu smanjenja sadržaja POM u vodi. Pri ispitivanim dozama oksidacionih sredstava od $0,2-0,5 \text{ mg O}_3/\text{mg DOC}$, koagulacijom sa $\text{FeCl}_3/\text{PACl}$ postižu se slične efikasnosti smanjenja DOC, PB, UV_{254} apsorbancije i SUVA od oko 50%, 80%, 95% i 90%, respektivno, u odnosu na sirovu vodu.

Pri ispitivanju efikasnosti tretmana koji su obuhvatali predtretman sa $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ ($0,2-0,4 \text{ mg O}_3/\text{mg DOC}$; $\text{H}_2\text{O}_2:\text{O}_3 = 1:2$; $1:1$; $2:1$) i koagulacije sa $\text{FeCl}_3/\text{PACl}$ ($30 \text{ g FeCl}_3/\text{m}^3 / 30 \text{ g Al}/\text{m}^3$ i $20 \text{ g FeCl}_3/\text{m}^3 / 20 \text{ g Al}/\text{m}^3$), praćen je i sadržaj arsena. Rezultati predstavljeni u tabeli 51 pokazuju da je koncentracija arsena u koagulisanjoj vodi niža od $5 \mu\text{g/l}$, što je u skladu sa rezultatima dobijenim pri tretmanima koji obuhvataju samu koagulaciju sa FeCl_3 i $\text{FeCl}_3/\text{PACl}$, kao i predozonizaciju i koagulaciju.

6.4.2. Uticaj primene ozon/vodonik-peroksida u predtretmanu i koagulacije sa FeCl_3 i $\text{FeCl}_3/\text{PACl}$ na sadržaj prekursora sporednih proizvoda oksidacije POM

Kako bi se utvrdio uticaj $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ procesa i koagulacije sadržaj na sporednih proizvoda oksidacije praćena je promena sadržaja prekursora THM i HAA u vodi nakon primene različitih doza ozona i vodonik-peroksida u oksidacionom procesu. Takođe je praćena promena sadržaja aldehida, s obzirom da je poznato da su oni sporedni proizvodi oksidacije $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ procesa (*USEPA, 1999b*).

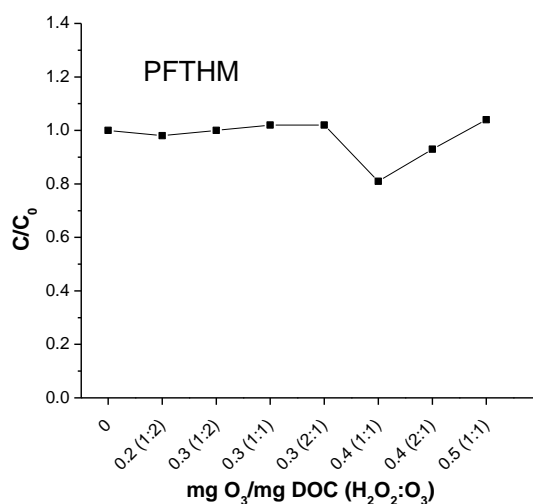
6.4.2.1. Uticaj ozon/vodonik-peroksida i koagulacije na potencijal formiranja trihalometana

Rezultati merenja vrednosti potencijala formiranja THM pre i nakon primene O_3/H_2O_2 procesa za četiri praćena jedinjenja iz grupe THM, kao i za ukupne THM, prikazani su u tabeli 52. Odnosi vrednosti PFTHM pre i nakon tretmana različitim dozama ozona grafički su predstavljeni na slici 54.

Tabela 52. Uticaj O_3/H_2O_2 procesa na potencijal formiranja THM

mg O_3 /mg DOC	$H_2O_2 : O_3$	PFH ($\mu\text{g/l}$)		PFBDM ($\mu\text{g/l}$)		PFBHM ($\mu\text{g/l}$)		PFB ($\mu\text{g/l}$)		PFTHM ($\mu\text{g/l}$)	
		Ulaz (C_0)	Izlaz (C)	Ulaz (C_0)	Izlaz (C)	Ulaz (C_0)	Izlaz (C)	Ulaz (C_0)	Izlaz (C)	Ulaz (C_0)	Izlaz (C)
0,2	1:2	264	246	17,4	27,3	1,44	3,29	<MDL*	0,17	283	277
0,3	1:2	458	448	44,4	52,2	2,59	4,83	<MDL*	0,18	505	505
0,3	1:1	347	333	41,2	58,8	3,19	6,57	0,13	0,38	392	399
0,3	2:1	474	470	49,6	62,3	3,22	5,47	<MDL*	0,10	527	538
0,4	1:1	539	410	50,6	61,1	3,56	7,08	<MDL*	0,34	593	479
0,4	2:1	400	372	47,2	43,9	3,47	5,00	0,15	0,20	451	421
0,5	1:1	597	590	42,3	66,5	3,56	10,3	0,08	0,35	643	667

ulaz (C_0)- sirova voda
 izlaz (C)- voda nakon primene O_3/H_2O_2 procesa
 *MDL –detekcioni limit metode

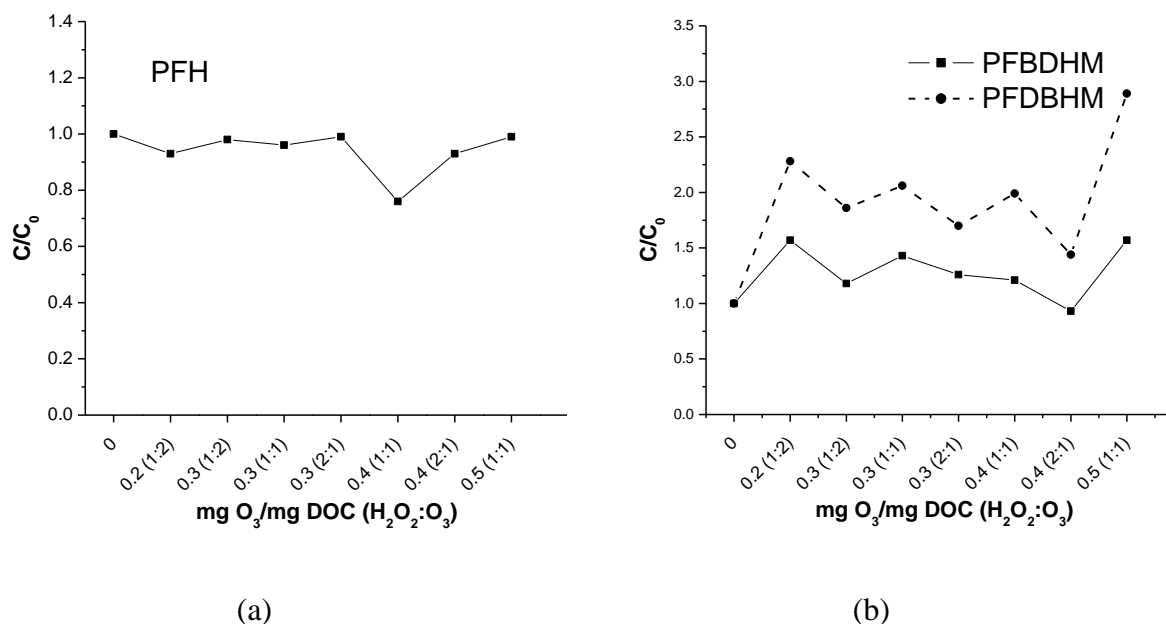


Slika 54. Uticaj različitih doza ozona i vodonik-peroksida u O_3/H_2O_2 procesu na promenu sadržaja prekursora THM

Dobijeni rezultati (tabela 52 i slika 54) ukazuju na to da ispitivane doze oksidacionih sredstava u O_3/H_2O_2 procesu (0,2-0,5 mg O_3 /mg DOC) uglavnom nemaju značajnog uticaja na promenu vrednosti PFTHM. Na ovo ukazuje odnos C/C_0 koji je približno 1,0. Može se pretpostaviti da se razgradnja prekursorskog materijala koji je već prisutan u vodi, kao i formiranje novog prekursorskog materijala THM odvija u isto vreme, što je u skladu sa zapažanjima vezanim za delovanje ozona na prekursore THM (poglavlje 6.3.2.1.).

Jedino je doza O_3/H_2O_2 od 0,4 mg O_3/mg DOC ($H_2O_2 : O_3 = 1:1$) omogućila značajnije smanjenje vrednosti PFTHM u odnosu na sirovu vodu (za 19%). Može se pretpostaviti da je pri ovim uslovima oksidacije došlo do formiranja OH radikala u koncentraciji koja je dovoljna da omogući razgradnju hidrofobnih struktura POM sposobnih za reakciju sa hlorom, pri čemu ne dolazi do formiranja novih prekursora THM.

Na slici 55 predstavljen je uticaj različitih doza ozona i vodonik-peroksida u O_3/H_2O_2 procesu na promenu sadržaja prekursora hloroforma, bromdihlormetana i dibromhlormetana. Promena vrednosti potencijala formiranja hloroforma (slika 55a) ima isti trend kao i promena vrednosti PFTHM (slika 54), što je posledica činjenice da su prekursori hloroforma dominantni među prekursorima trihalometana, kako u sirovoj (90%), tako i u vodi nakon oksidacije primenom O_3/H_2O_2 procesa (83-89% pri ispitivanim dozama oksidacionog sredstva). Najveći stepen smanjenja PFH (za 24%), u odnosu na sirovu vodu, postignut je pri primeni 0,4 mg O_3/mg DOC ($H_2O_2 : O_3 = 1:1$). Druge ispitivane doze oksidacionog reagensa nisu bitno uticale na promenu sadržaja prekursora hloroforma u odnosu na sirovu vodu ($C/C_0 \sim 1$, slika 55).



Slika 55. Uticaj različitih doza ozona i vodonik-peroksida u O_3/H_2O_2 procesu na promenu sadržaja prekursora (a) hloroforma i (b) bromdihlormetana i dibromhlormetana

Sadržaj prekursora bromovanih trihalometana (BDHM, DBHM i bromoform) u vodi nakon oksidacije sa O_3/H_2O_2 se povećava, u odnosu na sadržaj u sirovoj vodi. Može se pretpostaviti da ove doze oksidacionog sredstva, kao što je već navedeno, pored toga što deluju na hidrofobnu frakciju POM i dovode do eliminisanja reaktivnih nukleofilnih mesta na molekulima POM, pogodnih za supstituciju hlorom, omogućuju i aktiviranje hidrofилne frakcije POM.

Vrednost PFBDHM u sirovoj vodi iznosi 17,4-50,6 $\mu g/l$, dok se u vodi nakon oksidacionog tretmana kreće u opsegu od 27,3 – 66,5 $\mu g/l$. Najveća koncentracija prekursora BDHM (66,5 $\mu g/l$) je izmerena pri primeni najveće doze ozona i vodonik-peroksida u O_3/H_2O_2 procesu (0,5 mg O_3/mg DOC, $H_2O_2 : O_3 = 1:1$).

Sve ispitivane doze kombinovanog oksidacionog sredstva dovele su do povećanja sadržaja prekursora DBHM, u odnosu na rezultate merenja dobijene u sirovoj vodi. Međutim, kao i u slučaju ozonizacije promene vrednosti PFDBHM nisu značajno uticale na promenu

vrednosti potencijala formiranja ukupnih THM s obzirom na veoma malu zastupljenost prekursora DBHM u ukupnom prekursorskom materijalu THM (svega 1% u sirovoj vodi). Kao i u slučaju PFBDHM, do najizraženijeg povećanja vrednosti PFDBHM ($C/C_0=2,89$) došlo je nakon primene najveće ispitivane doze ozona od 0,5 mg O_3 /mg DOC, pri $H_2O_2 : O_3$ odnosu 1:1. U tom slučaju izmerena je i maksimalna izlazna vrednost PFDBHM od 10,3 $\mu\text{g/l}$.

Sadržaj prekursora bromoforma u sirovoj vodi u najvećem broju merenja bio je ispod granice detekcije metode, a najveća detektovana koncentracija bila je 0,15 $\mu\text{g/l}$ (tabela 52). Nakon oksidacije sa O_3/H_2O_2 došlo je do povećanja vrednosti PFB u vodi. Međutim, izmerene koncentracije bromoforma nisu se odrazile na promenu vrednosti PFTHM, jer je čak i maksimalna dobijena izlazna vrednost PFB koja je iznosila 0,38 $\mu\text{g/l}$ (izmerena nakon primene 0,3 mg O_3 /mg DOC ($H_2O_2 : O_3 = 1:1$)), bila oko 1000 puta niža u odnosu na izmerenu izlaznu vrednost PFTHM (399 $\mu\text{g/l}$) pri datim uslovima tretmana.

Može se zaključiti da kao i ozon, i O_3/H_2O_2 proces pri dozama od 0,2-0,5 mg O_3 /mg DOC uglavnom ne omogućava značajnu promenu vrednosti PFTHM, u odnosu na sirovu vodu. Ovakvo delovanje O_3/H_2O_2 procesa na prekursore THM posledica je mehanizma reakcije OH radikala, kao oksidacionog agensa, sa POM, koji može biti dvojak. Sa jedne strane, OH radikali, zbog svoje visoke reaktivnosti (Carey, 1992) brzo reaguju sa molekulima POM i dovode do eliminisanja reaktivnih nukleofilnih mesta na molekulima POM, pogodnih za supstituciju sa hlorom, što smanjuje vrednosti PFTHM. Međutim, napad OH radikala na molekule POM može dovesti i do povećanja potencijala formiranja oksidacionih nusproizvoda, a jedan od mogućih mehanizama jeste reakcija OH radikala sa aromatičnim strukturama POM. Pri tome dolazi do vezivanja OH radikala za aromatične molekule, što povećava njihovu reaktivnost sa hlorom. Takođe, OH radikali u reakciji sa alifatičnim strukturama POM mogu da grade alkohole, aldehide i ketone koji su prekursori THM (Kleiser i Frimmel, 2000).

Rezultati merenja vrednosti potencijala formiranja pojedinačnih, kao i ukupnih trihalometana, u sirovoj i vodi nakon tretmana procesom koagulacije i kombinovanim tretmanom koji obuhvata primenu O_3/H_2O_2 procesa i koagulacije sa $FeCl_3$ su prikazani u tabeli 53, dok je trend njihovih promena, u zavisnosti od doze ozona i H_2O_2 , prikazan na slikama 56 i 57.

Koagulacija sa 200 g $FeCl_3/m^3$, bez predtretmana omogućuje smanjenje sadržaja prekursora THM za 54% ($C/C_0 = 0,46$). Međutim, i pored toga što se primenom O_3/H_2O_2 kao oksidacionog predtretmana u značajnoj meri može povećati efikasnost procesa koagulacije sa $FeCl_3$ u smanjenju sadržaja DOC i vrednosti PB (tabela 50 i slika 50), uticaj O_3/H_2O_2 na efikasnost koagulacije u smanjenju PFTHM nije značajna. Naime, C/C_0 odnos od 0,42-0,64 ukazuje na to da se procesom koagulacije u tretmanima u kojima joj prethodi oksidacija pri ispitivanim dozama ozona od 0,2-0,4 mg O_3 /mg DOC i $H_2O_2 : O_3$ odnosima (1:2, 1:1 i 2:1) ne postiže značajno smanjenje PFTHM u odnosu na sam proces koagulacije, bez predtretmana. Dobijeni rezultati u skladu su i sa rezultatima predstavljenim na slici 54, gde se na osnovu C/C_0 odnosa za PFTHM koji je oko 1, vidi da oksidacija sa O_3/H_2O_2 pri ispitivanim dozama nema uticaja na promenu vrednosti PFTHM u vodi.

Kao i u procesu oksidacije sa O_3/H_2O_2 i u kombinovanom tretmanu koji obuhvata oksidaciju sa O_3/H_2O_2 i koagulaciju sa $FeCl_3$, u prekursorskom materijalu THM dominantni su prekursori hloroforma.

PFH se nakon koagulacije sa 200 g $FeCl_3/m^3$ bez predtretmana smanjuje za 56%. O_3/H_2O_2 kao oksidacioni predtretman, pri primenjenim dozama, uglavnom dovodi do povećanja efikasnosti procesa koagulacije u uklanjanju prekursora hloroforma, što se ogleda u stepenu smanjenja za 59-70%, u odnosu na sirovu vodu, odnosno za 5-25%, u odnosu na koagulaciju bez predtretmana. Kao najefikasniji u smanjenju sadržaja prekursora hloroforma

se pokazao tretman koji obuhvata primenu 0,3 mg O₃/mg DOC pri H₂O₂ : O₃ odnosu 1:2 u predtretmanu i proces koagulacije sa 200 g FeCl₃/m³ (C/C₀ = 0,30).

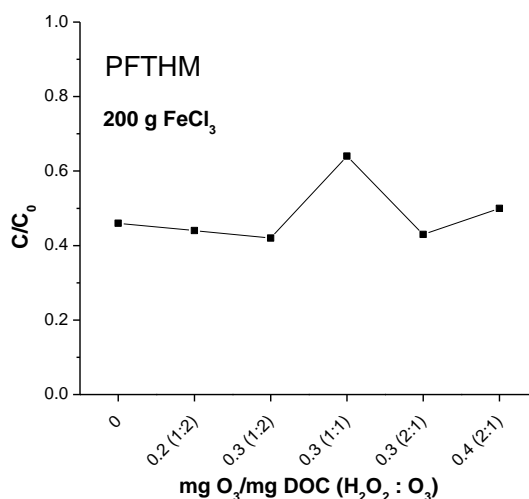
Tabela 53. Uticaj O₃/H₂O₂ procesa na efikasnost uklanjanja prekursora THM procesom koagulacije sa FeCl₃

Primenjeni tretman	mg O ₃ /mg DOC	H ₂ O ₂ : O ₃	PFH (µg/l)		PFBDM (µg/l)		PFBHM (µg/l)		PFB (µg/l)		PFTHM (µg/l)	
			Ulaz (C ₀)	Izlaz (C)	Ulaz (C ₀)	Izlaz (C)	Ulaz (C ₀)	Izlaz (C)	Ulaz (C ₀)	Izlaz (C)	Ulaz (C ₀)	Izlaz (C)
17	-	-	438	193	38,4	26,5	2,62	2,86	<MDL*	<MDL*	479	222
30	0,2	1:2	264	95,0	17,4	24,0	1,44	5,13	<MDL*	0,22	283	124
31	0,3	1:2	458	139	44,1	57,7	2,59	12,7	<MDL*	0,61	505	210
32	0,3	1:1	347	192	41,2	47,9	3,19	10,9	0,13	0,50	392	251
33	0,3	2:1	474	157	49,6	57,4	3,22	13,4	<MDL*	0,59	527	228
34	0,4	2:1	400	163	47,2	51,5	3,47	10,9	0,15	0,46	451	226

17: koagulacija 200 g FeCl₃/m³
 30: O₃/H₂O₂ proces 2,0 g O₃/m³; koagulacija 200 g FeCl₃/m³
 31: O₃/H₂O₂ proces 2,2 g O₃/m³; koagulacija 200 g FeCl₃/m³
 32: O₃/H₂O₂ proces 2,7 g O₃/m³; koagulacija 200 g FeCl₃/m³
 33: O₃/H₂O₂ proces 2,2 g O₃/m³; koagulacija 200 g FeCl₃/m³
 34: O₃/H₂O₂ proces 2,9 g O₃/m³; koagulacija 200 g FeCl₃/m³

ulaz (C₀)- sirova voda
 izlaz (C)- voda nakon kombinovanog tretmana - O₃/H₂O₂ proces i koagulacija

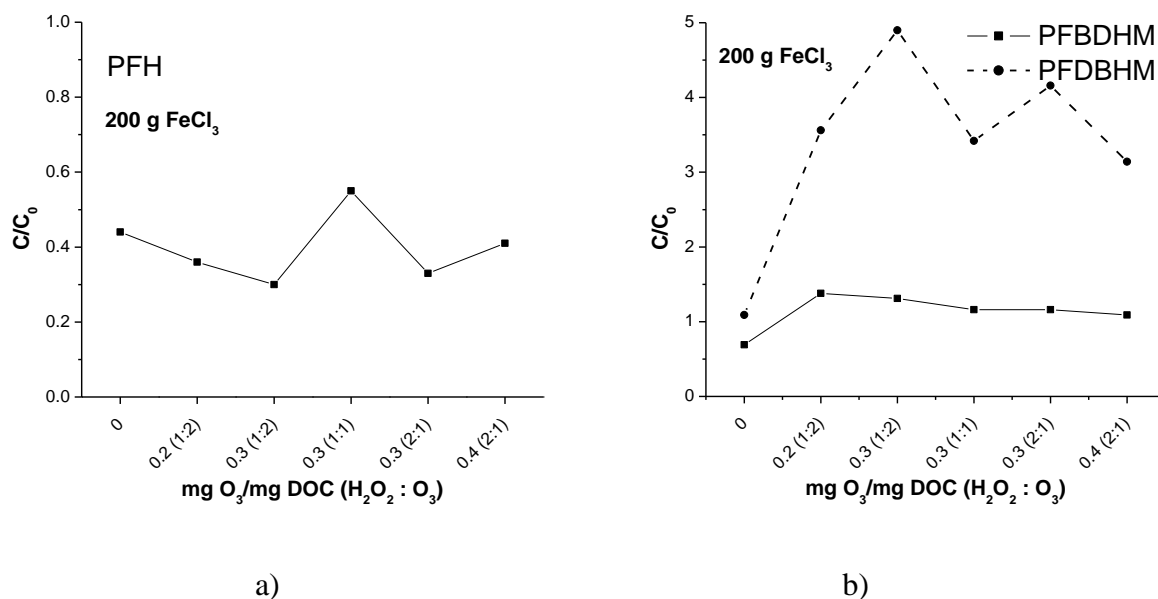
*MDL –detekcioni limit metode



Slika 56. Uticaj različitih doza ozona i vodonik-peroksida u O₃/H₂O₂ procesu na promenu sadržaja prekursora THM u FeCl₃ koagulisanjoj vodi

Za razliku od prekursora hloroforma, sadržaj prekursora bromovanih THM se nakon procesa koagulacije povećao u odnosu na sirovu vodu, na šta ukazuje C/C₀ odnos za BDHM od 1,09-1,38, kao i za DBHM od 1,09-4,90 (slika 57b). Povećanje vrednosti PFBDM i PFBHM, bez obzira što su njihove vrednosti daleko manje od vrednosti PFH, ipak imaju uticaja na ukupan PFTHM. Bromoform u sirovoj vodi uglavnom nije detektovan, a i kada jeste njegova količina je bila izuzetno niska (0,13-0,15 µg/l), a vrednosti PFB u koagulisanjoj

vodi su isto tako niske (0,22-0,61 $\mu\text{g/l}$) i nemaju uticaja na promenu ukupne vrednosti PFTHM.



Slika 57. Uticaj različitih doza ozona i vodonik-peroksida u $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ procesu na promene sadržaja prekursora (a) hloroforma i (b) bromdihlormetana i dibromhlormetana u FeCl_3 koagulisanjoj vodi

U skladu sa ranijim zapažanjima, porast koncentracije bromovanih THM u koagulisanjoj vodi, u odnosu na sirovu vodu, može biti posledica oksidacije hidrofobnih struktura POM koje su podložne reakciji sa hlorom. Hidrofilniji molekuli koji nastaju u ovom procesu, kao i bromidni joni prisutni u sirovoj vodi, slabo se uklanjaju koagulacijom sa FeCl_3 . Krajnji rezultat jeste povećano formiranje bromovanih THM usled veće reaktivnosti hidrofilne POM sa Br^- jonima, što je u skladu sa zapažanjima drugih autora (Hua i Rekhov, 2007; Chowdhury i sar., 2009).

Može se zaključiti da je niska efikasnost kombinovanih tretmana, koji obuhvataju primenu $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ procesa i koagulaciju sa FeCl_3 , u smanjenju sadržaja prekursora THM posledica mehanizma reakcije OH radikala i POM. Kao što je već rečeno, oksidacijom se povećava hidrofilnost POM, u odnosu na sirovu vodu i time se povećava reaktivnost sa Br^- jonima, što vodi formiranju veće koncentracije bromovanih THM. Takođe, OH radikali reaguju i sa aromatičnim strukturama POM, pri čemu dolazi do njihovog vezivanja za ove molekule i povećanja reaktivnosti sa hlorom (Kleiser i Frimmel, 2000), što utiče na slabo uklanjanje hloroforma, kao dominantne vrste THM.

Rezultati merenja vrednosti potencijala formiranja pojedinačnih, i ukupnih trihalometana, u sirovoj i vodi nakon tretmana procesom koagulacije i kombinovanim tretmanom koji obuhvata primenu $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ procesa i koagulacije sa $\text{FeCl}_3/\text{PACl}$ su prikazani u tabeli 54.

Na slici 54 prikazan je uticaj $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ procesa pri dozama ozona od 0,3-0,5 $\text{mg O}_3/\text{mg DOC}$ ($\text{H}_2\text{O}_2:\text{O}_3 = 1:1$) na promenu PFTHM i prema C/C_0 odnosima koji se kreću oko 1,0, može se pretpostaviti da oksidacija POM ovim sredstvom teče u dva pravca, tako da se sadržaj razgrađenih prekursora THM kompenzuje novoformiranim prekursorima usled oksidacije.

Tabela 54. Uticaj O_3/H_2O_2 procesa na efikasnost uklanjanja prekursora THM procesom koagulacije sa $FeCl_3$ u kombinaciji sa PACl

Primenjeni tretman	mg O_3 /mg DOC	$H_2O_2 : O_3$	PFH ($\mu\text{g/l}$)		PFBDM ($\mu\text{g/l}$)		PFBHM ($\mu\text{g/l}$)		PFB ($\mu\text{g/l}$)		PFTHM ($\mu\text{g/l}$)	
			Ulaz (C_0)	Izlaz (C)	Ulaz (C_0)	Izlaz (C)	Ulaz (C_0)	Izlaz (C)	Ulaz (C_0)	Izlaz (C)	Ulaz (C_0)	Izlaz (C)
25	-	-	354	101	30,5	43,1	2,83	18,7	<MDL*	11,9	387	175
35	0,3	1:1	438	118	75,6	51,6	4,09	21,0	0,15	1,98	518	193
36	0,4	1:1	539	110	50,6	51,9	3,56	22,9	<MDL*	2,99	593	188
37	0,5	1:1	597	122	42,3	42,3	3,56	21,1	0,08	2,33	643	188
38	0,4	1:1	403	104	42,2	42,2	2,46	14,2	<MDL*	1,00	448	161
39	0,5	1:1	532	291	51,4	51,0	2,24	8,55	<MDL*	0,19	586	351

25: koagulacija 30 g $FeCl_3/m^3$ i 30 g Al/m^3 (PACl), recirkulacija flokulacionog mulja, zeolit (10 g/ m^3)
35: O_3/H_2O_2 proces 3,6 g O_3/m^3 ; koagulacija 30 g $FeCl_3/m^3$ i 30 g Al/m^3 (PACl), recirkulacija flokulacionog mulja, zeolit (10 g/ m^3)
36: O_3/H_2O_2 proces 3,3 g O_3/m^3 ; koagulacija 30 g $FeCl_3/m^3$ i 30 g Al/m^3 (PACl), recirkulacija flokulacionog mulja, zeolit (10 g/ m^3)
37: O_3/H_2O_2 proces 4,3 g O_3/m^3 ; koagulacija 30 g $FeCl_3/m^3$ i 30 g Al/m^3 (PACl), recirkulacija flokulacionog mulja, zeolit (10 g/ m^3)
38: O_3/H_2O_2 proces 3,6 g O_3/m^3 ; koagulacija 20 g $FeCl_3/m^3$ i 20 g Al/m^3 (PACl), recirkulacija flokulacionog mulja, zeolit (10 g/ m^3)
39: O_3/H_2O_2 proces 4,2 g O_3/m^3 ; koagulacija 20 g $FeCl_3/m^3$ i 20 g Al/m^3 (PACl), recirkulacija flokulacionog mulja, zeolit (10 g/ m^3)

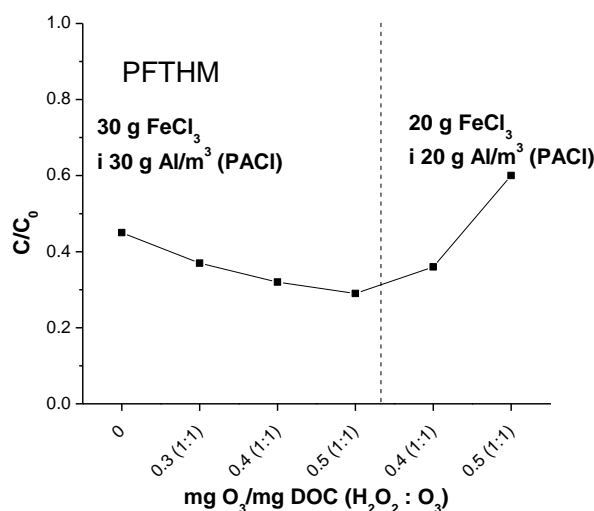
ulaz (C_0)- sirova voda
izlaz (C)- voda nakon kombinovanog tretmana - O_3/H_2O_2 proces i koagulacija

*MDL - detekcioni limit metode

Na slici 58 predstavljena je promena vrednosti PFTHM nakon koagulacije sa $FeCl_3/PACl$ u zavisnosti od doze koagulanata i koncentracije O_3/H_2O_2 primenjenog u predtretmanu. Kako je već napred navedeno, koagulacija sa $FeCl_3/PACl$ (30 g $FeCl_3/m^3$ i 30 g Al/m^3 , uz recirkulaciju flokulacionog mulja i adsorpciju na zeolitu) bez predtretmana omogućava smanjenje PFTHM za 55% ($C/C_0 = 0,45$). C/C_0 odnosi (0,29-0,37), određeni nakon primene kombinovanog tretmana koji obuhvata O_3/H_2O_2 proces i koagulaciju sa $FeCl_3/PACl$ (30 g $FeCl_3/m^3$ i 30 g Al/m^3), ukazuju na to da primenjeni unapređeni proces oksidacije, iako sam ne utiče na smanjenje PFTHM (slika 54), može da pospeši efikasnost koagulacije u smanjenju sadržaja prekursora THM.

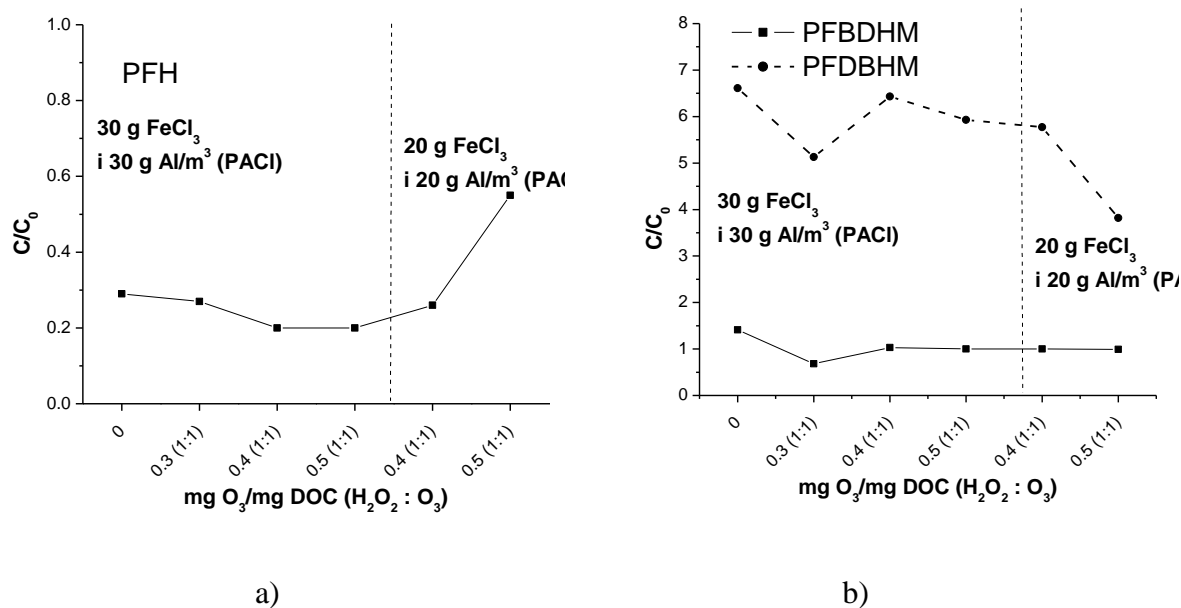
Smanjenje doze koagulacionog sredstva na 20 g $FeCl_3/m^3$ i 20 g Al/m^3 (PACl) pri istim dozama oksidacionog sredstva dovelo je do smanjenja efikasnosti tretmana u uklanjanju prekursora THM u odnosu na tretmane sa većom dozom koagulanata, što se ogleda u većim vrednostima C/C_0 od 0,36 i 0,60.

Primena 0,4 mg O_3/mg DOC pri $H_2O_2:O_3$ odnosu 1:1 omogućava optimalno smanjenje vrednosti PFTHM koagulacijom sa $FeCl_3/PACl$ (30 g $FeCl_3/m^3$ i 30 g Al/m^3) od 68%, u odnosu na sirovu vodu. Sličan stepen efikasnosti procesa koagulacije sa $FeCl_3/PACl$ (30 g $FeCl_3/m^3$ i 30 g Al/m^3) u smanjenu vrednosti PFTHM (za oko 70%, u odnosu na sirovu vodu), postignut je kada su u procesu predozonizacije primenjene doze ozona od 0,2-0,5 mg O_3/mg DOC (slika 37).



Slika 58. Uticaj različitih doza ozona i vodonik-peroksida u O_3/H_2O_2 procesu na promenu sadržaja prekursora THM u vodi koagulisanoj sa $FeCl_3$ u kombinaciji sa PACl

Kao što rezultati predstavljeni na slici 59a pokazuju, O_3/H_2O_2 proces pri dozi ozona od 0,4 i 0,5 mg O_3 /mg DOC ($H_2O_2:O_3 = 1:1$) može pospešiti uklanjanje prekursora hloroforma procesom koagulacije sa $FeCl_3/PACl$, u odnosu na sam proces koagulacije. To se može videti na osnovu C/C_0 odnosa određenog za PFH koji u slučaju same koagulacije iznosi 0,41, dok za kombinovane procese ova vrednost iznosi oko 0,20.



Slika 59. Uticaj različitih doza ozona i vodonik-peroksida u O_3/H_2O_2 procesu na promene sadržaja prekursora (a) hloroforma i (b) bromodihlormetana i dibromhlormetana u vodi koagulisanoj sa $FeCl_3$ u kombinaciji sa PACl

Sadržaj bromovanih THM (BDHM, DBHM i bromoform) uglavnom raste nakon kombinovanog tretmana u odnosu na sadržaj u sirovoj vodi, po čemu se kombinacija O_3/H_2O_2 procesa i koagulacije sa $FeCl_3/PACl$ ne razlikuje od kombinacije ovog predtretmana sa koagulacijom sa $FeCl_3$ ili kombinovanih tretmana koji obuhvataju primenu ozona u

kombinaciji sa FeCl_3 ili $\text{FeCl}_3/\text{PACl}$. Ni stepen povećanja potencijala formiranja za BDHM i DBHM se ne razlikuje u velikoj meri od stepena povećanja u prethodno razmatranim tretmanima, što se ogleda u sličnim vrednostima za C/C_0 odnose: za PFBDHM nešto malo veći od 1,0, a za PFDBHM uglavnom između 3,5-7,0. Vrednosti PFBDHM i PFDBHM u koagulisanjoj vodi kreću se u opsegu od 42,2-51,9 $\mu\text{g/l}$ i od 8,55-21,9 $\mu\text{g/l}$, respektivno i njihovo povećanje utiče na ukupnu vrednost PFTHM.

Bromoform u sirovoj vodi nije detektovan, a vrednost PFB, nakon oksidacije sa ispitivanim dozama $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ i koagulacije sa 200 g FeCl_3/m^3 , kreće se u opsegu od 0,19-2,99 $\mu\text{g/l}$ i njegov uticaj na promenu vrednosti PFTHM je mali.

Na osnovu prikazanih rezultata može se zaključiti da u tretmanima koji obuhvataju $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ proces i koagulaciju sa FeCl_3 , najveći stepen smanjenja PFTHM koji se može postići jeste 58%, u odnosu na sirovu vodu, pri dozi 0,3 mg $\text{O}_3/\text{mg DOC}$ ($\text{H}_2\text{O}_2 : \text{O}_3 = 1:2$) uz koagulaciju sa 200 g FeCl_3/m^3 . Međutim, najbolju efikasnost, pokazao je tretman koji obuhvata 0,4 mg $\text{O}_3/\text{mg DOC}$ ($\text{H}_2\text{O}_2:\text{O}_3 = 1:1$) uz koagulaciju sa $\text{FeCl}_3/\text{PACl}$ (30 g FeCl_3/m^3 i 30 g Al/m^3) koji omogućava smanjenje vrednosti PFTHM za 68%, u odnosu na sirovu vodu.

Kombinovanje procesa koagulacije sa $\text{FeCl}_3/\text{PACl}$ sa $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ procesom dovelo je do smanjenja sadržaja prekursora hlorovanih THM, u odnosu na sirovu vodu, ali i do istovremenog povećanja mogućnosti formiranja bromovanih THM. Ovo je najverovatnije posledica hidrofilne prirode POM zaostalih u koagulisanjoj vodi, koja nastaje dejstvom oksidacionog agensa na POM ($\text{SUVA} = 0,38\text{-}1,63 \text{ l mg}^{-1} \text{ m}^{-1}$, tabela 51), koji, kao što je ranije navedeno, dovode do formiranja bromovanih THM usled veće reaktivnosti hidrofilne POM sa bromidnim jonima u odnosu na hlor, u skladu sa zapažanjima *Hua i Rekhov (2007)* i *Chowdhury i sar. (2009)*.

Generalno se, na osnovu svih dobijenih rezultata o promenama PFTHM, može zaključiti da oksidacija ozonom i $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$, pri ispitivanim dozama, ne utiče značajno na promenu sadržaja prekursora THM u vodi ($C/C_0 \sim 1$). Ozon, kao i OH radikali, reaguju sa hidrofobnom frakcijom POM i dovode do eliminisanja reaktivnih nukleofilnih mesta na molekulima POM, pogodnih za supstituciju hlorom i formiranje THM. Ozon, međutim omogućava i reakciju sa hidrofilnom frakcijom POM, pri čemu se ona aktivira (*Galapate i sar., 2001*). Takođe, reakcija OH radikala sa aromatičnim strukturama POM aktivira ove molekule, što povećava njihovu reaktivnost sa hlorom. OH radikali u reakciji sa alifatičnim strukturama POM mogu da grade alkohole, aldehide i ketone koji su prekursori THM (*Kleiser i Frimmel, 2000*). Zbog ovakvog uticaja ispitivanih oksidanasa na prekursora THM i njihov uticaj na proces koagulacije sa FeCl_3 i $\text{FeCl}_3/\text{PACl}$ je veoma mali, pa se može zaključiti da efikasnost tretmana u smanjenju vrednosti PFTHM u najvećoj meri zavisi od mehanizma delovanja samih koagulanata.

6.4.2.2. Uticaj ozon/vodonik-peroksida i koagulacije na potencijal formiranja halosirćetnih kiselina

Rezultati dobijeni merenjem potencijala formiranja pojedinačnih i ukupnih HAA u sirovoj i vodi nakon primene $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ procesa prikazani su u tabeli 55. Promene vrednosti PFHAA nakon primene $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ procesa prikazane su na slici 60.

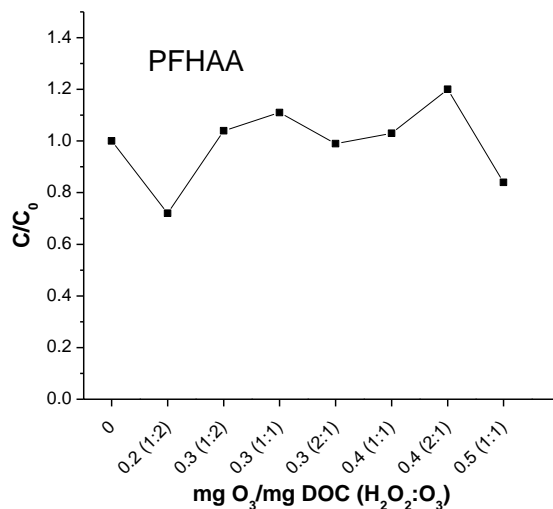
Najniža ispitivana doza ozona od 0,2 mg $\text{O}_3/\text{mg DOC}$ ($\text{H}_2\text{O}_2 : \text{O}_3 = 1:2$) omogućava smanjenje sadržaja prekursora HAA za 28%, u odnosu na sirovu vodu. *Bond i sar. (2009)* su utvrdili da hidrofilni molekuli koji sadrže aktivne aromatične funkcionalne grupe (kao što su tanin ili rezorcinol) brzo reaguju sa hlorom i formiraju HAA.

Tabela 55. Uticaj O₃/H₂O₂ procesa na potencijal formiranja HAA

mg O ₃ /mg DOC	H ₂ O ₂ : O ₃	PFMCAA (µg/l)		PFMBAA (µg/l)		PFDCAA (µg/l)		PFTCAA (µg/l)		PFBCAA (µg/l)		PFDBAA (µg/l)		PFHAA (µg/l)	
		Ulaz (C ₀)	Izlaz (C)	Ulaz (C ₀)	Izlaz (C)	Ulaz (C ₀)	Izlaz (C)	Ulaz (C ₀)	Izlaz (C)	Ulaz (C ₀)	Izlaz (C)	Ulaz (C ₀)	Izlaz (C)	Ulaz (C ₀)	Izlaz (C)
0,2	1:2	5,79	6,51	132	107	3,92	2,42	180	116	4,73	4,79	1,04	0,27	328	264
0,3	1:2	4,65	5,44	64,8	67,2	2,63	2,47	82,7	84,5	5,54	6,22	0,07	0,18	160	166
0,3	1:1	10,5	18,6	158	171	4,11	4,11	166	180	8,65	11,1	0,39	1,93	348	387
0,3	2:1	2,41	5,50	73,3	66,0	2,79	2,86	89,9	92,7	6,98	7,41	0,22	0,25	176	175
0,4	1:1	1,84	4,52	59,2	84,3	2,68	2,80	130	103	2,43	6,86	0,15	0,48	196	202
0,4	2:1	10,4	11,7	164	196	4,82	5,37	164	192	6,43	12,4	0,30	2,60	350	420
0,5	1:1	4,66	4,44	93,8	76,3	3,33	3,02	155	132	6,13	5,25	0,36	0,38	263	221

ulaz (C₀) - sirova voda
izlaz (C) - voda nakon primene O₃/H₂O₂ procesa

Može se pretpostaviti da je koncentracija OH radikala koja se formira pri ovoj dozi oksidacionog sredstva, dovoljna da deluju na frakciju POM koja sadrži ovakve strukture i omogući eliminisanje reaktivnih nukleofilnih mesta na molekulima POM, pogodnih za supstituciju hlorom i formiranje HAA.



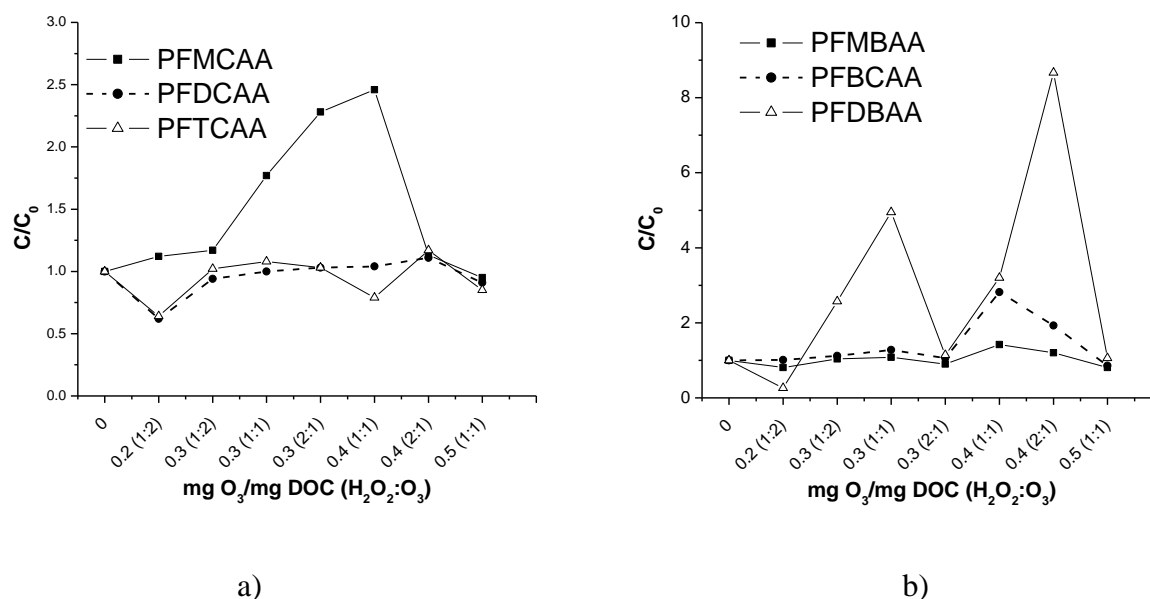
Slika 60. Uticaj različitih doza ozona i vodonik-peroksida u O₃/H₂O₂ procesu na promenu sadržaja prekursora HAA u vodi

Povećanje doze oksidacionog sredstva (0,3 i 0,4 mg O₃/mg DOC pri različitim H₂O₂/O₃ odnosima) uglavnom dovodi ili do blagog povećanja vrednosti PFHAA ili ne dovodi do promene sadržaja prekursora HAA, što pokazuje C/C₀ odnos od 1,0-1,2. Ovakav C/C₀ odnos ukazuje na to da su razgradnja i nastanak prekursora ukupnih HAA bili u približno ravnotežnom odnosu. Ovakvo delovanje O₃/H₂O₂ procesa na prekursore HAA posledica je mehanizma reakcije OH radikala, kao oksidacionog agensa, sa POM, koji može biti dvojak. Sa jedne strane, u reakciji sa OH radikalima, dolazi do eliminisanja reaktivnih nukleofilnih mesta na molekulima POM, pogodnih za supstituciju sa hlorom, što smanjuje PFHAA. Sa druge strane, OH radikali se vezuju za aromatične strukture i dvostruke veze u molekulima POM, pri čemu se njihova reaktivnost sa hlorom povećava i dovodi do formiranja veće koncentracije HAA (Kleiser i Frimmel, 2000).

Najveća ispitivana doza oksidacionog sredstva (0,5 mg O₃/mg DOC; H₂O₂ : O₃ = 1:1), omogućava smanjenje sadržaja prekursora HAA za 16%, u odnosu na sirovu vodu. Može se pretpostaviti da se pri ovim uslovima omogućava stvaranje veće količine OH radikala, koji su sposobni da razgrađuju složenu strukturu POM, pri čemu ne dolazi do formiranja dodatnog prekursorskog materijala.

Iz rezultata predstavljenih na slici 60 može se uočiti da O₃/H₂O₂ proces pokazuje drugačije efekte na sadržaj prekursora HAA, u odnosu na uticaj koji ima na prekursore THM (slika 54). Ovim se potvrđuju rezultati dobijeni prilikom ispitivanja uticaja različitih doza ozona na prekursore THM i HAA, da su prekursori za nastanak ove dve klase sporednih oksidacionih proizvoda različiti. Do sličnih zaključaka došao je i Hwang i sar. (2001) ukazujući na veću ulogu hidrofilne organske materije u procesu nastanka HAA, u odnosu na ulogu ove frakcije POM u formiranju THM.

Na slici 61a,b su prikazane promene vrednosti potencijala formiranja pojedinačnih halosirćetnih kiselina nakon primene O₃/H₂O₂ procesa.



Slika 61. Uticaj različitih doza ozona i vodonik-peroksida u O_3/H_2O_2 procesu na promenu sadržaja prekursora (a) MCAA, DCAA i TCAA i (b) MBAA, BCAA i DBAA

Rezultati predstavljeni na slici 61a pokazuju da se sadržaj prekursora TCAA i DCAA nakon primene O_3/H_2O_2 procesa, u većini slučajeva, ne menja u odnosu na sadržaj u sirovoj vodi ($C/C_0 \sim 1$). Međutim, pri dozama oksidacionog sredstva od 0,2 mg O_3 /mg DOC ($H_2O_2 : O_3 = 1:2$) i 0,5 mg O_3 /mg DOC ($H_2O_2 : O_3 = 1:1$), može se uočiti da se vrednost PFTCAA smanjuje u odnosu na sirovu vodu za 36% (sa 180 $\mu\text{g/l}$ na 116 $\mu\text{g/l}$), odnosno 15% (sa 132 $\mu\text{g/l}$ na 107 $\mu\text{g/l}$), respektivno. Pri istim dozama oksidacionog sredstva vrednosti PFDCAA pre i nakon tretmana bila je ispod 4 $\mu\text{g/l}$. Sadržaj prekursora MCAA u vodi nakon oksidacije pri ispitivanim dozama O_3/H_2O_2 uglavnom je veći u odnosu na sadržaj u sirovoj vodi i to za 1,1-2,5 puta.

Sadržaj prekursora bromovanih HAA se povećava u vodi nakon oksidacije. U najmanjoj meri se menja sadržaj prekursora MBAA, što pokazuje odnos C/C_0 od 0,8-1,4. Vrednosti PFBCAA i PFDBAA nakon oksidacionog predtretmana, kreću se u opsegu od 4,79-12,4 $\mu\text{g/l}$ i 0,18-2,60 $\mu\text{g/l}$, respektivno, što je za 2-9 puta više od vrednosti ovih parametara u sirovoj vodi (PFBCAA = 2,43-8,65 $\mu\text{g/l}$; PFDBAA = 0,07-1,04 $\mu\text{g/l}$).

Pri ovom razmatranju treba uzeti u obzir da su u prekursorskom materijalu HAA u sirovoj vodi (slika 13) u najvećoj meri zastupljeni prekursori TCAA (53%) i MBAA (39%), u odnosu na druge HAA čija je pojedinačna zastupljenost u ukupnom sadržaju HAA niža od 5%. Upravo zbog toga trend promena potencijala formiranja ukupnih HAA prati trend promena vrednosti PFTCAA i PFMBAA. Izrazitije povećanje sadržaja prekursora ostalih HAA nema značajnijeg uticaja na promenu PFHAA, s obzirom da su i njihove koncentracije nekoliko desetina puta manje od koncentracija TCAA i MBAA.

Rezultati dobijeni merenjem potencijala formiranja šest halosirćetnih kiselina, kao i potencijala formiranja ukupnih HAA u sirovoj i FeCl_3 koaguliranoj vodi, sa i bez oksidacionog predtretmana (O_3/H_2O_2 proces), prikazani su u tabeli 56 i na slikama 62 i 63.

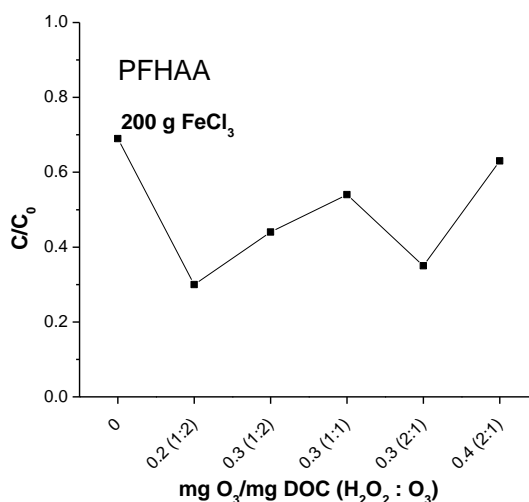
Tabela 56. Uticaj O₃/H₂O₂ procesa na efikasnost uklanjanja prekursora HAA procesom koagulacije sa FeCl₃

Primenjeni tretman	mg O ₃ /mg DOC	H ₂ O ₂ : O ₃	PFMCAA (µg/l)		PFMBAA (µg/l)		PFDCAA (µg/l)		PFTCAA (µg/l)		PFBCAA (µg/l)		PFDBAA (µg/l)		PFHAA (µg/l)	
			Ulaz (C ₀)	Ulaz (C ₀)	Ulaz (C ₀)	Ulaz (C ₀)	Ulaz (C ₀)	Ulaz (C ₀)	Ulaz (C ₀)	Izlaz (C)	Ulaz (C ₀)	Izlaz (C)	Ulaz (C ₀)	Izlaz (C)	Ulaz (C ₀)	Izlaz (C)
17	0	-	1,62	1,26	40,5	25,9	<MDL*	<MDL*	76,8	56,0	2,74	2,64	0,24	0,10	124	85,9
30	0,2	1:2	5,79	4,43	132	49,8	3,92	2,20	180	35,7	4,73	4,72	1,04	0,53	328	97,4
31	0,3	1:2	4,65	2,66	64,8	31,4	2,63	1,46	82,7	29,0	5,54	6,02	0,07	0,63	160	71,2
32	0,3	1:1	10,5	9,51	158	92,8	4,11	2,63	166	69,6	8,65	12,7	0,39	1,41	348	189
33	0,3	2:1	2,41	2,06	73,3	26,2	2,79	1,13	89,9	26,8	6,98	5,03	0,22	0,47	176	61,7
34	0,4	2:1	10,4	7,76	164	99,9	4,82	4,59	164	92,7	6,43	14,0	0,30	1,32	350	220

17: koagulacija 200 g FeCl₃/m³
30: O₃/H₂O₂ proces 2,0 g O₃/m³; koagulacija 200 g FeCl₃/m³
31: O₃/H₂O₂ proces 2,2 g O₃/m³; koagulacija 200 g FeCl₃/m³
32: O₃/H₂O₂ proces 2,7 g O₃/m³; koagulacija 200 g FeCl₃/m³
33: O₃/H₂O₂ proces 2,2 g O₃/m³; koagulacija 200 g FeCl₃/m³
34: O₃/H₂O₂ proces 2,9 g O₃/m³; koagulacija 200 g FeCl₃/m³

ulaz (C₀)- sirova voda
izlaz (C)- voda nakon kombinovanog tretmana - O₃/H₂O₂ proces i koagulacija

MDL* - detekcioni limit metode



Slika 62. Uticaj različitih doza ozona i vodonik-peroksida u O_3/H_2O_2 procesu na promenu sadržaja prekursora HAA u $FeCl_3$ koagulisanjoj vodi

Kako pokazuje C/C_0 odnos (0,69) prikazan na slici 62, sam proces koagulacije sa $200 \text{ g } FeCl_3/m^3$ bez oksidacionog predtretmana omogućio je smanjenje sadržaja prekursora HAA za 31%, u odnosu na sirovu vodu. Primena O_3/H_2O_2 procesa pri ispitivanim dozama ozona od 0,2-0,4 mg O_3/mg DOC i $H_2O_2:O_3$ odnosima 1:2, 1:1 i 2:1, doprinosi povećanju efikasnosti smanjenja sadržaja prekursora HAA u procesu koagulacije sa $FeCl_3$.

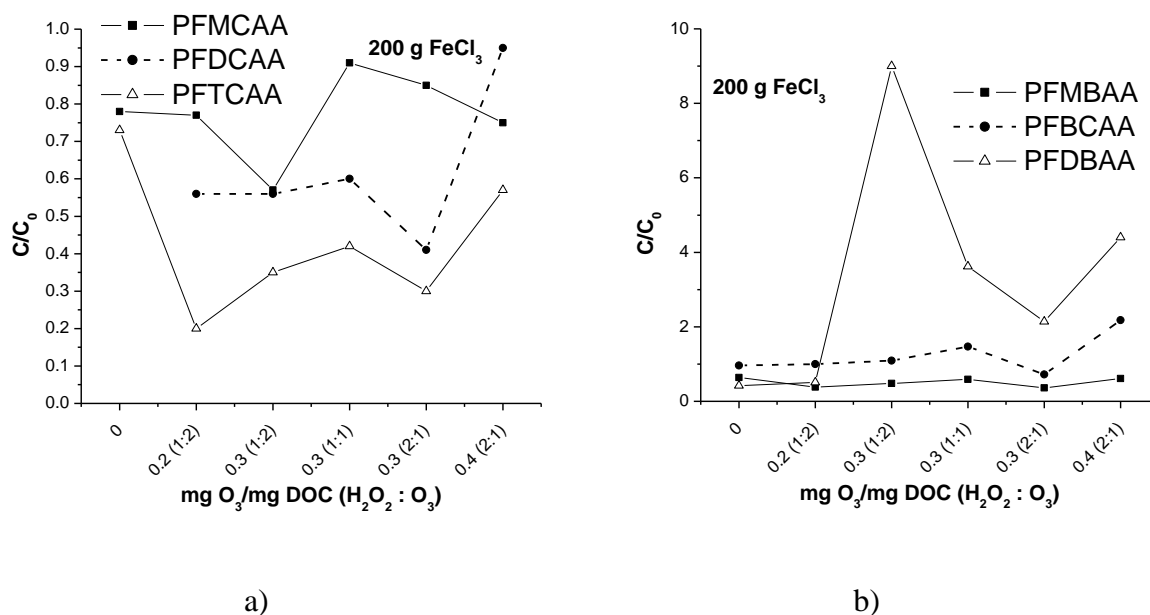
Najniža ispitivana doza oksidacionog sredstva od 0,2 mg O_3/mg DOC ($H_2O_2:O_3 = 1:2$), omogućava najveći stepen smanjenja sadržaja prekursora HAA u procesu koagulacije i to za 70%, u odnosu na sadržaj u sirovoj vodi. Ovo može biti posledica promene strukture prekursorskog materijala HAA, jer i u samom procesu oksidacije navedenom dozom oksidacionog sredstva dolazi do smanjenja PFHAA za 28%, u odnosu na sirovu vodu (slika 60).

Povećanje doze oksidacionog sredstva dovodi do smanjenja efikasnosti procesa koagulacije ($C/C_0 = 0,35-0,63$) i povećanja vrednosti PFHAA u koagulisanjoj vodi, u odnosu na vrednost postignutu pri samom procesu koagulacije bez oksidacionog predtretmana. Ovakav trend može se objasniti ako se uzme u obzir da O_3/H_2O_2 proces pri dozama 0,3 mg O_3/mg DOC ($H_2O_2 : O_3 = 1:2, 1:1$ i $2:1$) i 0,4 mg O_3/mg DOC ($H_2O_2 : O_3 = 2:1$) dovodi do povećanja ili ne dovodi do promene sadržaja prekursora HAA, što pokazuje C/C_0 odnos od 1,0-1,2 (slika 60).

Rezultati merenja vrednosti potencijala formiranja hlorovanih HAA (MCAA, DCAA i TCAA), prikazani na slici 63a pokazuju da se sadržaj prekursora ovih jedinjenja smanjuje procesom koagulacije u odnosu na sirovu vodu, što rezultuje smanjenjem sadržaja prekursora ukupnih HAA. Sve ispitivane doze oksidacionog sredstva (0,2-0,4 mg O_3/mg DOC; $H_2O_2 : O_3 = 1:2, 1:1$ i $2:1$) doprinose povećanju efikasnosti koagulacije ($C/C_0 = 0,20-0,57$), u odnosu na sam proces koagulacije bez predtretmana u smanjenju vrednosti PFTCAA ($C/C_0 = 0,78$). Najveći stepen smanjenja PFTCAA ($C/C_0 = 0,20$) zabeležen je pri primeni koagulacije uz predtretman O_3/H_2O_2 procesom pri dozi od 0,2 mg O_3/mg DOC ($H_2O_2:O_3 = 1:2$). Kao posledica slabijeg uticaja navedenih oksidacionih procesa na strukturu prekursora DCAA, vrednost PFDCAA se smanjuje nakon koagulacije u manjoj meri u odnosu na PFTCAA ($C/C_0 = 0,41-0,95$), a slično se menja i vrednost PFMCAA ($C/C_0 = 0,55-0,91$).

Povećanje sadržaja prekursora MBAA nakon primene O_3/H_2O_2 procesa pri svim ispitivanim dozama (slika 61b) dovelo je do toga da se naknadnom koagulacijom sa $FeCl_3$

novonastali prekursori slabije uklanjaju i kombinovani tretmani su manje efikasni ($C/C_0 = 0,36-0,61$) u odnosu na sam proces koagulacije ($C/C_0 = 0,24$).



Slika 63. Uticaj različitih doza ozona i vodonik-peroksida u O_3/H_2O_2 procesu na promenu sadržaja prekursora (a) MCAA, TCAA i DCAA i (b) MBAA, BCAA i DBAA u $FeCl_3$ koagulisanjoj vodi (vrednosti < MDL nisu prikazane)

Vrednosti PFBCAA i PFDBAA su nakon većine ispitivanih tretmana bile veće nego u sirovoj vodi. Najveća vrednost PFBCAA ($14 \mu\text{g/l}$) izmerena je nakon kombinovanog tretmana pri čemu je doza oksidacionog sredstva u predtretmanu iznosila $0,4 \text{ mg } O_3/\text{mg DOC}$ ($H_2O_2:O_3 = 2:1$), dok je maksimalna vrednost PFDBAA bila $1,41 \mu\text{g/l}$ pri dozi $0,3 \text{ mg } O_3/\text{mg DOC}$ ($H_2O_2:O_3 = 1:2$). Kako je ranije navedeno, razlog za povećanje sadržaja bromovanih HAA može biti reakcija Br^- jona sa hidrofilnom frakcijom POM, koja nastaje dejstvom oksidacionog agensa, i slabo se uklanja u procesu koagulacije što je u skladu sa ranijim zapažanjima i rezultatima drugih autora (Hua i Rekhov, 2007; Yan i sar., 2009; Chowdhury i sar., 2009).

Može se zaključiti da je najveći stepen smanjenja PFHAA (70%, u odnosu na sirovu vodu), koji je postignut nakon koagulacije sa $200 \text{ g } FeCl_3/\text{m}^3$ uz predtretman sa $0,2-0,3 \text{ mg } O_3/\text{mg DOC}$ ($H_2O_2:O_3 = 1:2$), posledica smanjenja PFTCAA za 80%, u odnosu na sirovu vodu. Pri ovim uslovima tretmana u vodi je izmerena koncentracija prekursora HAA od $97,4 \mu\text{g/l}$.

Srednje vrednosti merenja potencijala formiranja šest halosirćetnih kiselina i potencijala formiranja ukupnih HAA u sirovoj i vodi nakon koagulacije sa $FeCl_3/PACl$ sa i bez oksidacionog predtretmana O_3/H_2O_2 procesom, prikazani su u tabeli 57.

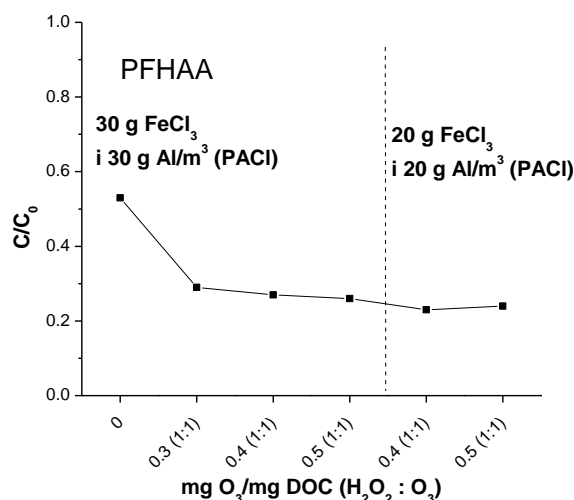
O_3/H_2O_2 proces kao predtretman ima pozitivan uticaj na efikasnost procesa koagulacije sa $FeCl_3/PACl$, što se može videti iz trenda promena sadržaja prekursora HAA u zavisnosti od primenjenog tretmana prikazanog na slici 64.

Tabela 57. Uticaj O_3/H_2O_2 procesa na efikasnost uklanjanja prekursora HAA procesom koagulacije sa $FeCl_3$ u kombinaciji sa PACl

Primenjeni tretman	mg O_3 /mg DOC	$H_2O_2 : O_3$	PFMCAA ($\mu\text{g/l}$)		PFMBAA ($\mu\text{g/l}$)		PFDCAA ($\mu\text{g/l}$)		PFTCAA ($\mu\text{g/l}$)		PFBCAA ($\mu\text{g/l}$)		PFDBAA ($\mu\text{g/l}$)		PFHAA ($\mu\text{g/l}$)	
			Ulaz (C_0)	Ulaz (C_0)	Ulaz (C_0)	Ulaz (C_0)	Ulaz (C_0)	Ulaz (C_0)	Ulaz (C_0)	Izlaz (C)	Ulaz (C_0)	Izlaz (C)	Ulaz (C_0)	Izlaz (C)	Ulaz (C_0)	Izlaz (C)
25	-	-	<MDL	<MDL	44,1	37,5	0,77	<MDL	72,4	19,4	5,22	6,57	0,88	2,26	123	65,7
35	0,3	1:1	2,84	1,86	99,0	17,5	2,52	0,72	115	40,6	3,33	2,83	0,09	0,48	223	64,0
36	0,4	1:1	1,84	1,63	59,2	24,9	2,68	1,00	130	20,0	2,43	5,18	0,15	1,13	196	53,8
37	0,5	1:1	4,66	2,54	93,8	30,9	3,33	1,65	155	2,9	6,13	4,44	0,36	0,98	263	43,4
38	0,4	1:1	2,39	1,27	74,7	27,2	3,29	1,71	141	16,0	2,69	5,04	<MDL	0,26	224	51,5
39	0,5	1:1	2,85	2,74	91,8	35,9	3,56	1,64	134	12,3	3,60	3,00	0,90	0,77	237	56,4

25: koagulacija 30 g $FeCl_3/m^3$ i 30 g Al/m^3 (PACl), recirkulacija flokulacionog mulja, zeolit (10 g/ m^3)
35: O_3/H_2O_2 proces 3,6 g O_3/m^3 ; koagulacija 30 g $FeCl_3/m^3$ i 30 g Al/m^3 (PACl), recirkulacija flokulacionog mulja, zeolit (10 g/ m^3)
36: O_3/H_2O_2 proces 3,3 g O_3/m^3 ; koagulacija 30 g $FeCl_3/m^3$ i 30 g Al/m^3 (PACl), recirkulacija flokulacionog mulja, zeolit (10 g/ m^3)
37: O_3/H_2O_2 proces 4,3 g O_3/m^3 ; koagulacija 30 g $FeCl_3/m^3$ i 30 g Al/m^3 (PACl), recirkulacija flokulacionog mulja, zeolit (10 g/ m^3)
38: O_3/H_2O_2 proces 3,6 g O_3/m^3 ; koagulacija 20 g $FeCl_3/m^3$ i 20 g Al/m^3 (PACl), recirkulacija flokulacionog mulja, zeolit (10 g/ m^3)
39: O_3/H_2O_2 proces 4,2 g O_3/m^3 ; koagulacija 20 g $FeCl_3/m^3$ i 20 g Al/m^3 (PACl), recirkulacija flokulacionog mulja, zeolit (10 g/ m^3)

ulaz (C_0)- sirova voda
izlaz (C)- voda nakon kombinovanog tretmana - O_3/H_2O_2 proces i koagulacija



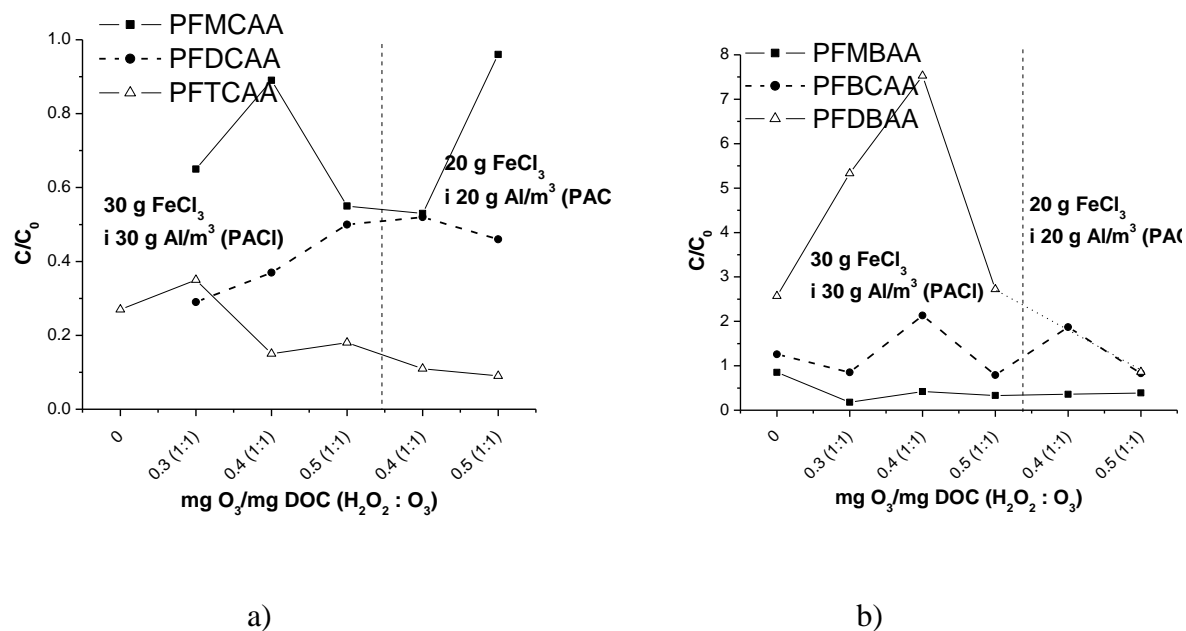
Slika 64. Uticaj različitih doza ozona i vodonik-peroksida u O_3/H_2O_2 procesu na promenu sadržaja prekursora HAA u vodi koagulisanoj sa $FeCl_3$ u kombinaciji sa PACl

Kao što je već ranije navedeno ako se primeni sam proces koagulacije, sa kombinacijom koagulanata pri dozama od $30 \text{ g FeCl}_3/\text{m}^3$ i $30 \text{ g Al}/\text{m}^3$ (PACl), bez oksidacionog predtretmana, može se postići uklanjanje prekursora HAA za samo 47%, u odnosu na sirovu vodu. Međutim, ako se primeni oksidacioni predtretman pri dozama ozona od 0,3-0,5 $\text{mg O}_3/\text{mg DOC}$ pri $H_2O_2:O_3$ odnosu 1:1, pri istim ili manjim dozama koagulanata ($30 \text{ g FeCl}_3/\text{m}^3$ i $30 \text{ g Al}/\text{m}^3$ (PACl) ili $20 \text{ g FeCl}_3/\text{m}^3$ i $20 \text{ g Al}/\text{m}^3$ (PACl)) postiže se smanjenje sadržaja prekursora HAA za 71-77%, u odnosu na sirovu vodu. Izmerene vrednosti PFHAA nakon ovih tretmana kreću se u opsegu od 43,4-64,0 $\mu\text{g}/\text{l}$.

Veoma dobra efikasnost u smanjenju PFHAA primenom kombinovanog tretmana koji obuhvata O_3/H_2O_2 proces i koagulaciju sa $FeCl_3/PACl$, posledica je efikasnog uklanjanja prekursora TCAA i MBAA, kao dominantnih vrsta iz ove grupe jedinjenja. Primenom O_3/H_2O_2 procesa pri dozama ozona od 0,4 i 0,5 $\text{mg O}_3/\text{mg DOC}$ ($H_2O_2:O_3 = 1:1$), bez obzira na dozu koagulanata, postiže se najefikasnije uklanjanje prekursora TCAA za 82-91% i MBAA za 58-67%, u odnosu na sirovu vodu (slika 65).

C/C_0 odnos manji od 1,0 ukazuje da se sadržaj prekursora drugih hlorovanih HAA (MCAA i DCAA), takođe smanjuje u odnosu na sadržaj u sirovoj vodi, što je verovatno posledica visokog stepena uklanjanja hidrofobnih visokomolekularnih struktura ($SUVA < 2 \text{ l mg}^{-1} \text{ m}^{-1}$), koji su prekursori hlorovanih nusproizvoda.

Kako SUVA vrednost (tabela 51) pokazuje, u vodi zaostaje određena količina hidrofilne frakcije POM koja prema zapažanjima autora *Hua i Reckhow (2007)* pokazuju veću reaktivnost prema bromu u odnosu na hidrofobna jedinjenja veće molekulske mase. Zbog toga se sadržaj prekursora BCAA povećava do 2,1 puta, dok se PFDBAA povećava i do 7,5 puta. Međutim, kako je vrednost PFBCAA niža od 7 $\mu\text{g}/\text{l}$, a PFDBAA niža od 3 $\mu\text{g}/\text{l}$ i u sirovoj i u tretiranoj vodi, povećanje sadržaja prekursora ovih jedinjenja nema uticaja na promenu ukupnog sadržaja prekursora HAA. Dobijeni rezultati u skladu su sa razmatranjima u prethodnim poglavljima.



Slika 65. Uticaj različitih doza ozona i vodonik-peroksida u O_3/H_2O_2 procesu na promenu sadržaja prekursora (a) MCAA, TCAA i DCAA i (b) MBAA, BCAA i DBAA u vodi koaguliranoj sa $FeCl_3$ u kombinaciji sa PACl

Poređenjem uticaja O_3/H_2O_2 procesa na efikasnost koagulacije sa $FeCl_3$ i $FeCl_3/PACl$ u smanjenju sadržaja prekursora HAA, može se zaključiti da ovaj oksidacioni proces pokazuje pozitivan uticaj na koagulaciju sa navedenim koagulantima i omogućava povećanje njene efikasnosti. Pri koagulaciji sa $FeCl_3$, najveći stepen smanjenja PFHAA (70%, u odnosu na sirovu vodu) postignut je primenom predtretmana sa 0,2-0,4 mg O_3 /mg DOC ($H_2O_2:O_3 = 1:1, 1:2, 2:1$). Primenom O_3/H_2O_2 procesa pri dozama ozona od 0,3-0,5 mg O_3 /mg DOC pri $H_2O_2:O_3$ odnosu 1:1 i koagulacije sa 30 g $FeCl_3/m^3$ i 30 g Al/m^3 (PACl) ili 20 g $FeCl_3/m^3$ i 20 g Al/m^3 (PACl) postiže se smanjenje sadržaja prekursora HAA za 71-77%, u odnosu na sirovu vodu. Izmerene vrednosti PFHAA nakon ovih tretmana kreću se u opsegu od 43,4-64,0 $\mu g/l$.

Za razliku od ozona koji uglavnom deluje na hidrofobnu frakciju POM, OH radikali kao veoma snažni oksidansi lako reaguju sa hidrofilnim frakcijama POM koje sadrže aktivne aromatične funkcionalne grupe, raskidaju ih i time onemogućavaju njihovu reakciju sa hlorom i formiranje HAA (Bond i sar., 2009). Iz ovoga se može pretpostaviti da pored efekata koagulacije sa $FeCl_3$ i $FeCl_3/PACl$ koji uklanjaju hidrofobnu frakciju POM (Yan i sar., 2007), kao jedan deo prekursora HAA, sam O_3/H_2O_2 proces doprinosi dodatnom smanjenju PFHAA.

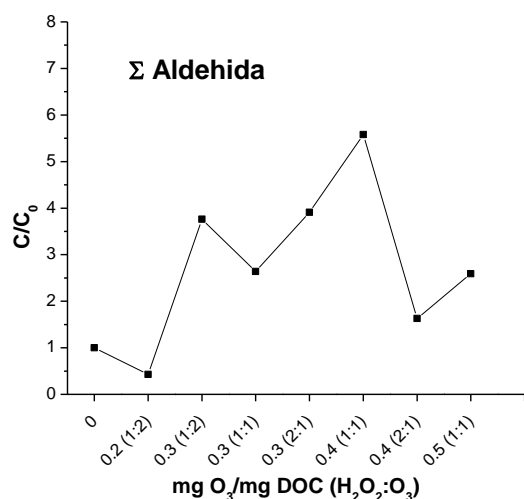
6.4.2.3. Uticaj ozon/vodonik-peroksida i koagulacije na sadržaj aldehida u vodi

Uticaj primenjenih O_3/H_2O_2 procesa praćen je i sa aspekta njegovog uticaja na sadržaj formaldehida, acetaldehida, glioksala i metilglioksala, kao i koncentracije ukupnih aldehida, a rezultati merenja pre i nakon primene O_3/H_2O_2 procesa su prikazani u tabeli 58. Na slici 66 prikazan je uticaj O_3/H_2O_2 procesa na promenu sadržaja ukupnih aldehida, kao i formaldehida i acetaldehida kao dominantnih jedinjenja iz ove grupe.

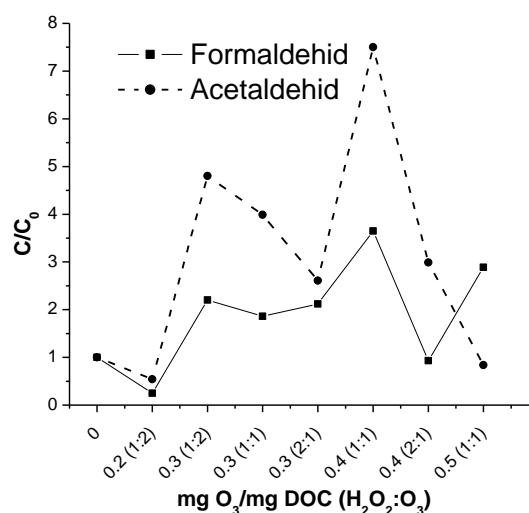
Tabela 58. Uticaj O_3/H_2O_2 procesa na formiranje aldehida

mg O_3 /mgDOC	$H_2O_2 : O_3$	Formaldehid ($\mu\text{g/l}$)		Acetaldehid ($\mu\text{g/l}$)		Gliksal ($\mu\text{g/l}$)		Metilgliksal ($\mu\text{g/l}$)		Ukupni aldehidi ($\mu\text{g/l}$)	
		Ulaz (C_0)	Izlaz (C)	Ulaz (C_0)	Izlaz (C)	Ulaz (C_0)	Izlaz (C)	Ulaz (C_0)	Izlaz (C)	Ulaz (C_0)	Izlaz (C)
0,2	1:2	20,6	5,14	3,23	1,73	<MDL*	3,37	<MDL*	<MDL*	23,8	10,2
0,3	1:2	12,1	26,6	2,77	13,3	<MDL*	12,6	<MDL*	3,45	14,9	56,0
0,3	1:1	11,8	21,9	1,68	6,71	<MDL*	5,46	<MDL*	1,65	13,5	35,7
0,3	2:1	5,67	12,0	1,26	3,29	<MDL*	9,22	<MDL*	2,54	6,93	27,1
0,4	1:1	3,10	11,3	2,48	18,6	4,18	21,6	<MDL*	2,97	9,76	54,5
0,4	2:1	13,7	12,7	2,15	6,43	0,52	6,98	0,44	1,17	16,8	27,3
0,5	1:1	3,23	9,32	9,13	7,71	7,59	33,2	0,16	1,79	20,1	52,0

ulaz (C_0)- sirova voda
 izlaz (C)- voda nakon primene O_3/H_2O_2 procesa
 *MDL – detekcioni limit metode



(a)



(b)

Slika 66. Uticaj različitih doza ozona i vodonik-peroksida u O_3/H_2O_2 procesu na promene koncentracija formaldehida i acetaldehida u vodi (vrednosti < MDL nisu prikazane)

Sadržaj ukupnih aldehida u vodi nakon oksidacije sa O_3/H_2O_2 povećao se pri dozama ozona od 0,3-0,5 mg O_3 /mg DOC, bez obzira na H_2O_2/O_3 odnos. Ovakav rezultat je očekivan s obzirom da su aldehidi poznati oksidacioni nusproizvodi koji nastaju u reakciji O_3/H_2O_2 i POM prisutnih u vodi (USEPA, 1999b). Prema Kleiser i Frimmel (2000) do povećanja koncentracije aldehida najverovatnije dolazi usled reakcije OH radikala sa alifatičnim strukturama POM. Međutim, najniža doza ozona od 0,2 $\mu\text{g/l}$ pri $H_2O_2 : O_3$ odnosu od 1:2 omogućila je smanjenje sadržaja aldehida sa 23,8 $\mu\text{g/l}$ koliko je izmereno u sirovoj vodi, na 10,2 $\mu\text{g/l}$. Može se pretpostaviti da je ovo smanjenje sadržaja aldehida posledica male doze ozona u kombinovanom oksidacionom sredstvu, u odnosu na H_2O_2 , koja je dovoljna za mineralizaciju postojećih aldehida do ugljen-dioksida i vode i/ili uklanjanje lako isparljivih

aldehida iz vode stripingom gasa tokom oksidacionog procesa (Garcia-Araya, 1995), ali ne i za formiranje novih aldehida u reakciji sa POM.

U svim uzorcima sirove vode detektovani su formaldehid i acetaldehid u koncentracijama od 3,10-20,6 $\mu\text{g/l}$ i 1,26-9,13 $\mu\text{g/l}$, respektivno. Glioksal i metilglioksal detektovani su samo u 9 od 20 uzoraka sirove vode i njihova koncentracija kretala se u opsegu od 0,52-7,59 $\mu\text{g/l}$ i 0,16-0,44 $\mu\text{g/l}$, respektivno.

Maksimalna koncentracija aldehida od oko 56,0 $\mu\text{g/l}$ formirana je nakon oksidacije sa 0,3 mg $\text{O}_3/\text{mg DOC}$ i 0,4 mg $\text{O}_3/\text{mg DOC}$ pri $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{O}_3 = 1:1$. Ovo je posledica veoma visoke koncentracije formaldehida (26,6 $\mu\text{g/l}$), acetaldehida (13,3 $\mu\text{g/l}$) i glioksala (12,6 $\mu\text{g/l}$). Najveća koncentracija acetaldehida izmerena je u vodi nakon primene 0,4 mg $\text{O}_3/\text{mg DOC}$ pri $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ odnosu 1:1 i iznosila je 18,6 $\mu\text{g/l}$. Poređenjem sa promenom vrednosti UV_{254} pri ovim dozama oksidacionog sredstva uočava se smanjenje sadržaja materija koje indukuju visoke vrednosti UV_{254} (slika 40a). Može se pretpostaviti da je došlo do oksidacije POM napadom OH radikala na dvostruke veze i formiranja aldehida, u skladu sa zapažanjima Kleiser i Frimmel (2000).

Visok sadržaj glioksala od 33,2 $\mu\text{g/l}$ uticao je na to da sadržaj ukupnih aldehida u tretmanu koji obuvata oksidaciju sa 0,5 mg $\text{O}_3/\text{mg DOC}$ pri $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ odnosu 1:1, bude među najvišim (52,0 $\mu\text{g/l}$). Metilglioksal iako nastaje u procesu oksidacije sa $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$, nema značajnog uticaja na sadržaj ukupnih aldehida s obzirom da se izmerene koncentracije ovog jedinjenja u tretiranoj vodi kreću u opsegu od 1,17-3,45 $\mu\text{g/l}$.

Rezultati merenja pojedinačnih aldehida i sume aldehida pre i nakon tretmana vode kombinovanjem koagulacije sa FeCl_3 i $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ procesom su prikazani u tabeli 59.

Tabela 59. Uticaj $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ procesa na efikasnost uklanjanja aldehida procesom koagulacije sa FeCl_3

Primenjeni tretman	mg $\text{O}_3/\text{mg DOC}$	$\text{H}_2\text{O}_2 : \text{O}_3$	Formaldehid ($\mu\text{g/l}$)		Acetaldehid ($\mu\text{g/l}$)		Glioksal ($\mu\text{g/l}$)		Metilglioksal ($\mu\text{g/l}$)		Suma aldehida ($\mu\text{g/l}$)	
			Ulaz (C_0)	Izlaz (C)	Ulaz (C_0)	Izlaz (C)	Ulaz (C_0)	Izlaz (C)	Ulaz (C_0)	Izlaz (C)	Ulaz (C_0)	Izlaz (C)
17	-	-	3,00	0,60	0,25	0,45	<MDL*	<MDL*	<MDL*	<MDL*	3,25	1,45
30	0,2	1:2	20,6	7,87	3,23	1,11	<MDL*	0,87	<MDL*	<MDL*	23,8	9,85
31	0,3	1:2	12,1	5,47	2,77	2,07	<MDL*	3,52	<MDL*	0,58	14,9	11,6
32	0,3	1:1	11,8	7,08	1,68	1,42	<MDL*	2,44	<MDL*	0,64	13,5	11,6
33	0,3	2:1	5,67	7,97	1,26	2,35	<MDL*	3,35	<MDL*	1,22	6,93	14,9
34	0,4	2:1	13,7	7,96	2,15	2,11	0,52	5,90	0,44	1,15	16,8	17,1

17: koagulacija 200 g FeCl_3/m^3
 30: $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ proces 2,0 g O_3/m^3 ; koagulacija 200 g FeCl_3/m^3
 31: $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ proces 2,2 g O_3/m^3 ; koagulacija 200 g FeCl_3/m^3
 32: $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ proces 2,7 g O_3/m^3 ; koagulacija 200 g FeCl_3/m^3
 33: $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ proces 2,2 g O_3/m^3 ; koagulacija 200 g FeCl_3/m^3
 34: $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ proces 2,9 g O_3/m^3 ; koagulacija 200 g FeCl_3/m^3

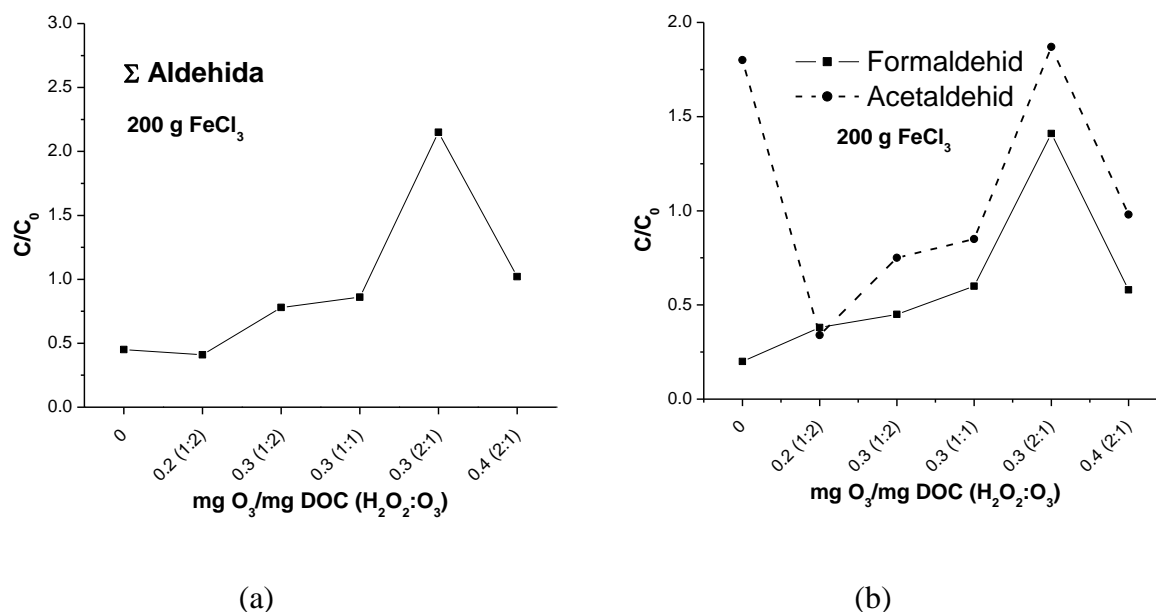
ulaz (C_0)- sirova voda
 izlaz (C)- voda nakon kombinovanog tretmana - $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ proces i koagulacija

*MDL – detekcioni limit metode

Primena koagulacije sa 200 g FeCl_3/m^3 nakon $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ procesa pri ispitivanim dozama omogućila je smanjenje sadržaja aldehida (9,85-17,1 $\mu\text{g/l}$) u odnosu na sadržaj u vodi

nakon oksidacionog predtretmana (27,1-56,0 $\mu\text{g/l}$). Takođe, u skoro svim ispitivanim tretmanima (tabela 59) sadržaj ukupnih aldehida smanjio se u odnosu na sadržaj u sirovoj vodi. Izuzetak je tretman koji obuhvata primenu doze ozona od 0,3 mg O_3/mg DOC uz $\text{H}_2\text{O}_2:\text{O}_3$ odnos 2:1, nakon kojeg u koagulisanj vodi zaostaje veća koncentracija aldehida (14,9 $\mu\text{g/l}$) u odnosu na sirovu vodu (6,93 $\mu\text{g/l}$).

Na slici 67 predstavljena je promena sadržaja ukupnih aldehida, kao i formaldehida i acetaldehida nakon tretmana koji obuhvataju primenu različitih doza ozona i vodonik-peroksida u $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ procesu i koagulacije sa FeCl_3 .



Slika 67. Uticaj različitih doza ozona i vodonik-peroksida u $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ procesu na promene koncentracija formaldehida i acetaldehida u FeCl_3 koagulisanj vodi (vrednosti < MDL nisu prikazane)

Smanjenje sadržaja ukupnih aldehida u vodi nakon ispitivanih tretmana posledica je smanjenja sadržaja formaldehida i acetaldehida u odnosu na njihov sadržaj u sirovoj i vodi nakon oksidacije (tabela 59). Koncentracija formaldehida i acetaldehida, se tokom oksidacionog predtretmana pri svim ispitivanim dozama ozona i vodonik-peroksida povećavala (tabela 58), kao što je i očekivano na osnovu literature (USEPA, 1999b).

Takođe, oksidacijom POM sa $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ pri svim ispitivanim dozama, formira se glioksal i metilglioksal koji uglavnom nisu detektovani u sirovoj vodi. Međutim, koagulacija sa FeCl_3 omogućava da se sadržaj ovih jedinjenja smanji (izmerene koncentracije glioksala u koagulisanj vodi od 2,44-5,90 $\mu\text{g/l}$, a metilglioksala od 0,58-1,22 $\mu\text{g/l}$) u odnosu na sadržaj u vodi nakon oksidacije (koncentracija glioksala i metilglioksala u opsegu od 3,37-21,6 $\mu\text{g/l}$ i 1,17- 3,45 $\mu\text{g/l}$, respektivno). Potrebno je istaći da se procesom koagulacije uklanja 55-74% glioksala formiranog u toku oksidacije sa ispitivanim dozama $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$.

U koagulisanj vodi nakon kombinovanih tretmana koagulacije sa 200 g FeCl_3/m^3 i predtretmana sa $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ zaostaje niska koncentracija formaldehida (u opsegu od 5,47-7,97 $\mu\text{g/l}$), što je daleko niže od maksimalno dozvoljene koncentracije (900 $\mu\text{g/l}$) u vodi za piće (Sl. list SRJ 42/98). Može se pretpostaviti da nizak sadržaj ostalih aldehida (1,11-2,35 $\mu\text{g/l}$ za acetaldehid, 0,87-5,90 $\mu\text{g/l}$ za glioksal i 0,58-1,22 $\mu\text{g/l}$ za metilglioksal), čije maksimalno dozvoljene koncentracije u vodi za piće nisu regulisane, u tretiranoj vodi neće predstavljati problem za kvalitet vode u distribucionj mreži.

Rezultati merenja pojedinačnih aldehida i sume aldehida pre i nakon tretmana vode kombinovanjem koagulacije sa $\text{FeCl}_3/\text{PACl}$ i $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ procesa su prikazani u tabeli 60 i na slici 68.

Tabela 60. Uticaj $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ procesa na efikasnost uklanjanja aldehida procesom koagulacije sa FeCl_3 u kombinaciji sa PACl

Primenjeni tretman	mg O_3 /mg DOC	$\text{H}_2\text{O}_2 : \text{O}_3$	Formaldehid ($\mu\text{g/l}$)		Acetaldehid ($\mu\text{g/l}$)		Gliksal ($\mu\text{g/l}$)		Metilgliksal ($\mu\text{g/l}$)		Suma aldehida ($\mu\text{g/l}$)	
			Ulaz (C_0)	Izlaz (C)	Ulaz (C_0)	Izlaz (C)	Ulaz (C_0)	Izlaz (C)	Ulaz (C_0)	Izlaz (C)	Ulaz (C_0)	Izlaz (C)
25	-	-	3,96	1,00	7,12	4,79	<MDL*	<MDL*	<MDL*	<MDL*	11,1	5,79
35	0,3	1:1	3,19	2,01	2,57	2,20	2,67	13,2	<MDL*	<MDL*	8,43	17,4
36	0,4	1:1	3,10	3,29	2,48	2,60	4,18	11,0	<MDL*	<MDL*	9,76	16,9
37	0,5	1:1	3,23	2,08	9,13	4,42	7,59	15,8	<MDL*	<MDL*	20,0	22,3
38	0,4	1:1	4,64	2,30	3,52	1,15	4,74	11,8	<MDL*	<MDL*	12,9	15,3
39	0,5	1:1	2,26	1,64	2,74	1,76	3,53	7,02	<MDL*	<MDL*	8,53	10,4

25: koagulacija 30 g FeCl_3/m^3 i 30 g Al/m^3 (PACl), recirkulacija flokulacionog mulja, zeolit (10 g/ m^3)
 35: $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ proces 3,6 g O_3/m^3 ; koagulacija 30 g FeCl_3/m^3 i 30 g Al/m^3 (PACl), recirkulacija flokulacionog mulja, zeolit (10 g/ m^3)
 36: $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ proces 3,3 g O_3/m^3 ; koagulacija 30 g FeCl_3/m^3 i 30 g Al/m^3 (PACl), recirkulacija flokulacionog mulja, zeolit (10 g/ m^3)
 37: $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ proces 4,3 g O_3/m^3 ; koagulacija 30 g FeCl_3/m^3 i 30 g Al/m^3 (PACl), recirkulacija flokulacionog mulja, zeolit (10 g/ m^3)
 38: $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ proces 3,6 g O_3/m^3 ; koagulacija 20 g FeCl_3/m^3 i 20 g Al/m^3 (PACl), recirkulacija flokulacionog mulja, zeolit (10 g/ m^3)
 39: $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ proces 4,2 g O_3/m^3 ; koagulacija 20 g FeCl_3/m^3 i 20 g Al/m^3 (PACl), recirkulacija flokulacionog mulja, zeolit (10 g/ m^3)

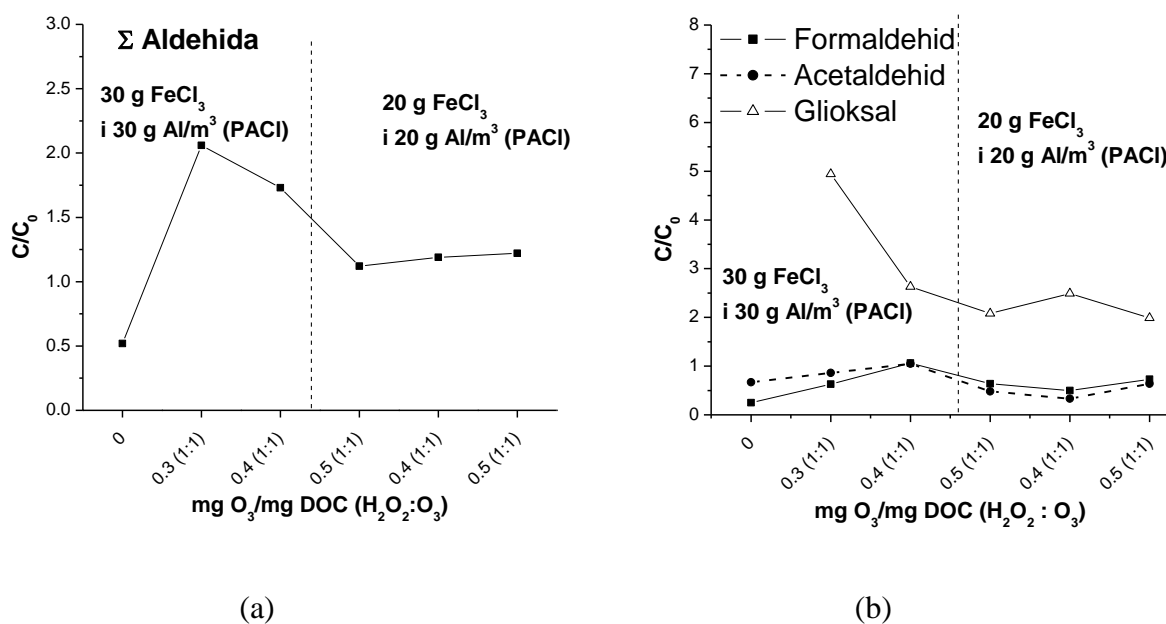
ulaz (C_0)- sirova voda
 izlaz (C)- voda nakon kombinovanog tretmana - $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ proces i koagulacija

*MDL – detekcioni limit metode

Može se zaključiti da je sadržaj ukupnih aldehida u vodi nakon koagulacije sa $\text{FeCl}_3/\text{PACl}$, uz predhodnu oksidaciju sa $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ veći u odnosu na sadržaj izmeren u sirovoj vodi ($C/C_0 = 1,12-2,07$). Sličan stepen povećanja dobijen je i nakon kombinovanog tretmana koji obuvata primenu ozona i $\text{FeCl}_3/\text{PACl}$ (1,04-2,33, tabela 48).

Koncentracija formaldehida (1,64-3,29 $\mu\text{g/l}$) i acetaldehida (1,15-4,79 $\mu\text{g/l}$) u koagulisanjoj vodi se uglavnom smanjuje u odnosu na vrednost u sirovoj vodi ($C/C_0 \leq 1$). C/C_0 odnos od 1,99-4,94 ukazuje da je sadržaj gliksala iako se smanjuje u odnosu na sadržaj u vodi nakon oksidacije sa $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ (tabela 58) i dalje veći u odnosu na sadržaj ovog jedinjenja u sirovoj vodi i to za 3,49-10,5 $\mu\text{g/l}$. Metilgliksal nije detektovan ni u sirovoj vodi niti nakon koagulacije $\text{FeCl}_3/\text{PACl}$ uz $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ kao predtretman, pri svim ispitivanim dozama oksidacionog sredstva (tabela 60).

Na osnovu rezultata predstavljenih u tabelama 58, 59 i 60 može se zaključiti da iako dolazi do formiranja aldehida u procesu oksidacije sa $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ pri dozama od 0,2-0,5 mg O_3 /mg DOC (pri različitim $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{O}_3$ odnosima), njihov sadržaj se može u velikoj meri ukloniti primenom koagulacije sa FeCl_3 (200 g/ m^3) i kombinacije koagulanata $\text{FeCl}_3/\text{PACl}$ (30 g FeCl_3/m^3 i 30 g Al/m^3 (PACl) ili 20 g FeCl_3/m^3 i 20 g Al/m^3 (PACl)). Koagulacija sa FeCl_3 i $\text{FeCl}_3/\text{PACl}$, takođe pokazuje visoku efikasnost u smanjenju sadržaja aldehida formiranih u predozonizaciji (tabele 46, 47 i 48).



Slika 68. Uticaj različitih doza ozona i vodonik-peroksida u O₃/H₂O₂ procesu na promene koncentracija formaldehida, acetaldehida i glioksala u vodi koagulisanjoj sa FeCl₃ u kombinaciji sa PACl (vrednosti < MDL nisu prikazane)

Ako se uzmu u obzir svi rezultati dobijeni praćenjem tretmana koji obuhvataju primenu O₃/H₂O₂ procesa i koagulacije sa FeCl₃ (200 g FeCl₃/m³) i kombinacijom koagulanata (30 g FeCl₃/m³/ 30 g Al/m³ i 20 g FeCl₃/m³/ 20 g Al/m³ uz recirkulaciju flokulacionog mulja i adsorpciju na zeolitu), može se zaključiti da se najbolji rezultati u pogledu smanjenja sadržaja POM postižu primenom 0,4 mg O₃/mg DOC (H₂O₂:O₃ = 1:1) u predtretmanu i koagulacije sa FeCl₃/PACl (30 g FeCl₃/m³/ 30 g Al/m³). Vrednost DOC izmerena u koagulisanjoj vodi nakon ovih uslova tretmana je 3,92 mg C/l. Pri ovim uslovima tretmana postiže se najveće smanjenje sadržaja POM u vodi izraženo preko vrednosti permanganatnog broja (PB = 7,70 mg KMnO₄/l). Efikasno uklanjanje aromatičnih i hidrofobnih struktura u procesu kagulacije (smanjenje UV₂₅₄ apsorbanciju i SUVA za 97% i 92% respektivno, u odnosu na sirovu vodu) rezultovalo je niskim vrednostima potencijala formiranja dezinfekcionih nusproizvoda hlora (PFTHM = 188 μg/l, PFHAA = 53,8 μg/l). Sadržaj aldehida u koagulisanjoj vodi pri ovom tretmanu iznosio je 16,7 μg/l.

Na osnovu rezultata koji su prethodno razmatrani u *poglavljima 6.2, 6.3 i 6.4* može se zaključiti da procesi primenjeni u I fazi tretmana na pilot postrojenju (oksidacioni predtretman, koagulacija, flokulacija, sedimentacija i filtracija) omogućavaju značajno smanjenje sadržaja POM (izraženo preko DOC, PB, UV₂₅₄ apsorbancije i SUVA), prekursora oksidacionih nusproizvoda hlora (THM i HAA) i aldehida, kao i arsena u odnosu na njihov sadržaj u sirovoj vodi.

Poređenjem uticaja dve ispitivane vrste koagulanata (FeCl₃ i FeCl₃/PACl) moguće je zaključiti da oni imaju različite mehanizme uklanjanja POM i prekursora oksidacionih nusproizvoda. Kada se primenjuju pojedinačno FeCl₃ ima veći afinitet ka hidrofobnim huminskim kiselinama i veoma mali afinitet ka hidrofilnijim fulvinskim kiselinama (Yan i sar., 2006), za razliku od PACl koji omogućava potpuno uklanjanje frakcije huminskih kiselina, ali i veći stepen uklanjanja frakcije fulvinskih kiselina. Takođe, pri istoj dozi

(2 mmol/l) FeCl_3 je znatno efikasniji u uklanjanju arsena (smanjenje za 90%, u odnosu na sirovu vodu), dok PACl ispoljava nisku efikasnost u smanjenju sadržaja arsena (smanjenje za 55%, u odnosu na sirovu vodu). Kako u $\text{FeCl}_3/\text{PACl}$ (30 g $\text{FeCl}_3/\text{m}^3/$ 30 g Al/m^3) dominira PACl (1 mmol/l) u odnosu na FeCl_3 (0,18 mmol/l), možemo pretpostaviti da preovladava mehanizam koagulacije PACl. U kombinaciji koagulanata PACl kroz neutralizaciju, adsorpciju i precipitaciju omogućava visok stepen smanjenja kako hidrofobne, tako i hidrofilne frakcije POM. Sa druge strane, FeCl_3 preko kompleksa metal-huminske materije formira precipitat na koji se adsorbuju rastvorene organske materije i time dodatno poboljšava uklanjanje hidrofobne frakcije POM. Takođe, FeCl_3 doprinosi povećanju efikasnosti PACl u smanjenju koncentracije arsena, koji inače pokazuje malu efikasnost u uklanjanju ovog kontaminanta. pH vrednost vode koja je korišćena u eksperimentu bila je $7,0 \pm 0,1$, što, takođe pozitivno utiče na uklanjanje POM koagulacijom sa PACl (optimalna pH ~ 6,0), i arsena sa FeCl_3 (optimalna pH ~ 7,0) (Volk i sar., 2000; Yan i sar., 2009; Baskan i sar., 2009). Na taj način u procesu koagulacije sa kombinacijom koagulanata, i PACl i FeCl_3 zadržavaju i ispoljavaju svoja najbolja svojstva. U vodi nakon koagulacije sa $\text{FeCl}_3/\text{PACl}$ zaostaju POM pretežno hidrofilnog karaktera, dok u FeCl_3 koagulisanjoj vodi POM uglavnom imaju hidrofobni karakter.

Poređenjem rezultata o uticaju ozona i $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ procesa na sadržaj POM i prekursora oksidacionih nusproizvoda, može se zaključiti da oba oksidaciona sredstva pokazuju sličan način delovanja. Pri nižim dozama ozona (<0,4 mg O_3/mg DOC) i $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ (<0,3 mg O_3/mg DOC) vrše oksidaciju POM i formiraju hidrofobne neutralne strukture srednje molekulske mase, koje apsorbuju UV zračenje na 254 nm što je u skladu sa rezultatima drugih autora (Singer i sar., 2003; Kleiser i Frimmel, 2000; Yan i sar. 2007). Sa povećanjem doze ozona i OH radikala, dolazi do dalje oksidacije hidrofobne frakcije i povećanja udela hidrofilne frakcije POM, na šta ukazuju i Swietlik i sar. (2004). Može se pretpostaviti da ozon uglavnom deluje na hidrofobnu frakciju POM i omogućuje eliminisanje reaktivnih nukleofilnih mesta na molekulima POM, pogodnih za supstituciju hlorom i formiranje THM i HAA, što je u skladu sa zapažanjima Glaze i sar. (1982) i Reckhow i sar. (1986). OH radikali u $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ procesu, kao veoma snažni oksidansi, lako reaguju sa hidrofobnom, ali i sa hidrofilnim frakcijama POM, koje sadrže aktivne aromatične funkcionalne grupe, raskidaju ih i time onemogućavaju njihovu reakciju sa hlorom i formiranje THM i HAA, što je u skladu sa zaključcima Bond i sar. (2009).

Poređenjem kombinovanih tretmana koji obuhvataju oksidacioni predtretman i koagulaciju može se zaključiti da efikasnost koagulacije sa FeCl_3 i $\text{FeCl}_3/\text{PACl}$ u smanjenju vrednosti DOC, PB, UV_{254} , SUVA, PFTHM i aldehida, uglavnom zavisi od mehanizma delovanja samih koagulanata, dok ozon i $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ proces doprinose smanjenju vrednosti ovih parametara kroz oksidaciju i izdvajanje lako isparljivih komponenti iz vode stripingom gasa. Sa aspekta smanjenja sadržaja prekursora HAA, ozon i $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ proces omogućavaju povećanje efikasnosti procesa koagulacije sa FeCl_3 i $\text{FeCl}_3/\text{PACl}$, u odnosu na koagulaciju bez oksidacionog predtretmana: ozon kroz oksidaciju hidrofobne frakcije POM, a OH radikali u $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ procesu, kroz oksidaciju hidrofobne, ali i hidrofilne frakcije POM.

S obzirom da pored hidrofobne, hidrofilna frakcija POM takođe, predstavlja značajan prekursorski materijal za HAA (Bond i sar., 2009), na osnovu promene PFHAA u najvećoj meri se može uočiti razlika u mehanizmima delovanja ispitivanih oksidacionih predtretmana na proces koagulacije sa FeCl_3 i $\text{FeCl}_3/\text{PACl}$.

Kada se uzmu u obzir vrednosti za sve navedene parametre, kao i primenjenje doze oksidacionih sredstava i koagulanata, najbolji rezultati u uklanjanju POM i prekursora oksidacionih nusproizvoda u I fazi postižu se primenom sledećih tretmana:

- oksidacioni predtretman ($3,0 \text{ g O}_3/\text{m}^3$ ($0,2 \text{ mg O}_3/\text{mg DOC}$)), koagulacija kombinacijom koagulanata (FeCl_3 ($30 \text{ g}/\text{m}^3$) i PACl ($30 \text{ g Al}/\text{m}^3$)) uz recirkulaciju flokulacionog mulja i adsorpciju na zeolitu, flokulacija, sedimentacija, filtracija na peščano/antracitnom filteru, (smanjenje *DOC* za 54%, *PB* = $7,75 \text{ mg KMnO}_4/\text{l}$; smanjenje *UV*₂₅₄ apsorbancije i *SUVA* za 95% i 90% respektivno; *PFTHM* = $158 \text{ }\mu\text{g}/\text{l}$, *PFHAA* = $33,0 \text{ }\mu\text{g}/\text{l}$; sadržaj aldehida $17,9 \text{ }\mu\text{g}/\text{l}$).
- oksidacioni predtretman ($3,3 \text{ g O}_3/\text{m}^3$ ($0,4 \text{ mg O}_3/\text{mg DOC}$); $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{O}_3 = 1:1$), koagulacija kombinacijom koagulanata (FeCl_3 ($30 \text{ g}/\text{m}^3$) i PACl ($30 \text{ g Al}/\text{m}^3$)) uz recirkulaciju flokulacionog mulja i adsorpciju na zeolitu, flokulacija, sedimentacija i filtracija na peščano/antracitnom filteru (smanjenje *DOC* za 55%, *PB* = $7,70 \text{ mg KMnO}_4/\text{l}$; smanjenje *UV*₂₅₄ apsorbancije i *SUVA* za 97% i 92% respektivno; *PFTHM* = $188 \text{ }\mu\text{g}/\text{l}$, *PFHAA* = $53,8 \text{ }\mu\text{g}/\text{l}$; sadržaj aldehida $16,7 \text{ }\mu\text{g}/\text{l}$).

Kako bi se ispitala mogućnost dodatnog povećanja efikasnosti tretmana, na pilot postrojenju je, takođe izvršeno ispitivanje mogućnosti primene centralne ozonizacije i GAU filtracije, kao II faze tretmana.

6.5. EFEKTI PRIMENE SISTEMA OZON/GRANULOVANI AKTIVNI UGALJ NA SADRŽAJ POM U VODI

Granulovani aktivni ugalj (GAC) predstavlja jednu od najboljih dostupnih tehnologija (eng. *best available technology*, BAT) za kontrolu prekursora dezinfekcionih nusproizvoda, kao što su trihalometani i halosirćetne kiseline (USEPA, 2001; Kim i sar., 2005). Takođe, Weinberg i sar. (1993) ukazuju da je filtracija na GAU jedan od najefikasnijih načina za uklanjanje aldehida iz vode. Zbog toga je na pilot postrojenju kao II faza, za završnu obradu vode primenjen kombinovani proces ozonizacije i filtracije na granulovanom aktivnom uglju (GAU), koji zauzima mesto nakon I faze u tretmanu (aeracija, oksidacioni predtretman, koagulacija i flokulacija, sedimentacija, filtracija na peščanim i peščano/antracitnim filtrima). Uticaj procesa ozonizacije na proces adsorpcije organskih materija na aktivnom uglju je vrlo složen, a krajnji efekat kombinovanja ovih procesa zavisi od karakteristika vode koja se podvrgava procesu, doze ozona, vremena zadržavanja vode u GAU filtru i njegovih adsorpcionih karakteristika (Agbaba, 2005).

Obrada vode na različitim GAU filtrima imala je za cilj ispitivanje mogućnosti uklanjanja POM zaostalih u vodi nakon koagulacije, flokulacije, filtracije i ozonizacije, kao i utvrđivanje adsorpcionih afiniteta ka prekursorima oksidacionih nusproizvoda.

Primenjena doza ozona u centralnoj ozonizaciji iznosila je $0,5\text{-}2,0 \text{ g O}_3/\text{m}^3$. U cilju ispitivanja uticaja kombinovanog procesa ozonizacije i GAU filtracije vode nakon I faze tretmana primenjene su dve vrste granulovanih aktivnih ugljeva:

- ***K-81/B (Trajal)***
- ***Norit Row 0,8 Supra***

Sadržaj *DOC* u vodi nakon I faze obrade (aeracija, oksidacioni predtretman, koagulacija i flokulacija, sedimentacija, filtracija na peščanim i peščano/antracitnim filtrima) kretao se u opsegu od $1,59\text{-}7,10 \text{ mg C}/\text{l}$. Sam proces ozonizacije dovodio je kako do smanjenja, tako i do povećanja vrednosti *DOC* u vodi, u odnosu na vrednosti izmerene nakon

I faze tretmana. Najveće povećanje sadržaja DOC u vodi nakon ozonizacije iznosilo je 42% (sa 2,51 mg C/l na 3,57 mg C/l), dok je najveće smanjenje iznosilo 43% (sa 5,44 mg C/l na 3,13 mg C/l), u odnosu na predtretiranu vodu. Razlog za dvojako delovanje ozona na sadržaj DOC u vodi može biti različitost u primenjenim predtretmanima, pri čemu u vodi zaostaju POM različitih struktura, na koje ozon može da deluje dvojako. Primena kombinovanog sistema O₃/GAU (**K-81/B**), tokom obrade 20000 BV (BV - zapremina vode po zapremini aktivnog uglja), omogućila je prosečno smanjenje sadržaja rastvorenog organskog ugljenika za 23%, u odnosu na predtretiranu vodu, što je u skladu sa literaturnim podacima (*Nishijama i sar., 1998; Agbaba, 2005*). Vrednosti DOC koje su izmerene u vodi nakon GAU filtracije kreću se u opsegu od 0,41-6,32 mg C/l, i uglavnom zavise od vrednosti DOC u predtretiranoj vodi, a manje od količine obrađene vode na samom filteru.

Vodu koja je nakon I faze tretmana ulazila na sistem O₃/GAU (K-81/B) karakterisao je sadržaj POM izrežen preko PB u opsegu od 7,8-19,5 mg KMnO₄/l, u zavisnosti od uslova oksidacionog predtretmana i koagulacije.

Ozonizacijom je bilo moguće smanjiti sadržaj POM izraženih preko vrednosti PB u proseku za 17%, u odnosu na vrednosti u vodi nakon I faze tretmana, dok je sistem O₃/GAU (K-81/B), tokom obrade 20000 BV vode, omogućio prosečno smanjenje vrednosti PB za 33%, što ukazuje na malu efikasnost ovog filtera za uklanjanje preostalih POM u vodi.

Već nakon obrade oko 1000 BV vode dolazi do značajnog povećanja vrednosti permanganatnog broja efluenta (na 7,5-12,0 mg KMnO₄/l). Na brzinu zasićenja uglja uticalo je relativno dugo vreme zadržavanja od oko 13 minuta, kao i priroda organskih materija u vodi nakon I faze tretmana. Prosečna srednja SUVA vrednost izmerena u vodi koja je ulazila na GAU filter iznosila je $3,42 \pm 0,98 \text{ l mg}^{-1} \text{ m}^{-1}$, što ukazuje na prisustvo POM većih molekulske mase i pretežno hidrofobnog karaktera. Prema zapažanjima *Agbaba (2005)*, ovakvi molekuli, pored toga što zauzimaju adsorpciona mesta, usled svoje veličine mogu „blokirati“ mikropore uglja i na taj način smanjiti njegov adsorpcioni kapacitet. Tokom rada GAU K-81/B filtra vrednost permanganatnog broja efluenta najčešće se kretala u opsegu od 7,0-12,2 mg KMnO₄/l, sa srednjom vrednošću od $9,62 \pm 2,18 \text{ mg/l}$.

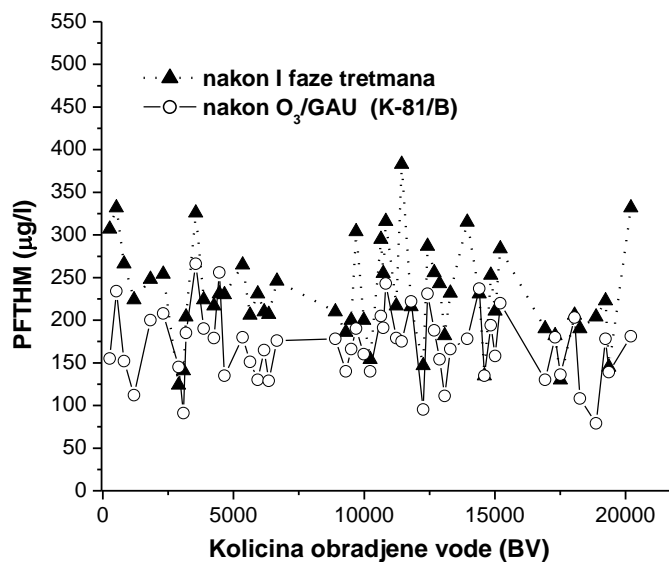
Vrednosti UV₂₅₄ apsorbcije u vodi nakon I faze tretmana kretale su se u opsegu od 0,001-0,245 cm⁻¹, sa prosečnom vrednošću od $0,142 \pm 0,05 \text{ cm}^{-1}$. Nakon centralne ozonizacije izmerene vrednosti UV₂₅₄ apsorbcije kretale su se u opsegu od 0,001-0,230 cm⁻¹, sa prosečnom vrednošću od $0,102 \pm 0,049 \text{ cm}^{-1}$. Praćenjem promene UV₂₅₄ apsorbcije nakon ozonizacije i GAU filtracije, dobijeno je da se UV₂₅₄ vrednosti kreću u opsegu od 0,001-0,165 cm⁻¹, pri čemu se najveći broj merenja nalazi oko vrednosti od 0,078 cm⁻¹. Izmerene vrednosti UV₂₅₄ apsorbcije nakon I faze tretmana i nakon O₃/GAU (K-81/B) ukazuje na to da se ozonizacijom i biofiltracijom na uglju K-81/B postiže prosečno smanjenje sadržaja UV₂₅₄ apsorbujućih materija za 47%, što je slično rezultatima drugih autora (*Agbaba, 2005*).

Na granulovanom aktivnom uglju K-81/B nakon obrade 20000 BV vode, uklonjeno je 6349 g organske materije, što iznosi 108 g/kg uglja.

Ako se uzme u obzir da u vodi nakon I faze tretmana zaostaju prekursori trihalometana i halosirćetnih kiselina, kao i činjenica da je proces dezinfekcije završni korak u pripremi vode za piće, neophodno je da se utvrdi adsorpcioni afinitet ugljeva ka prekursorima navedenih oksidacionih nusproizvoda hlora.

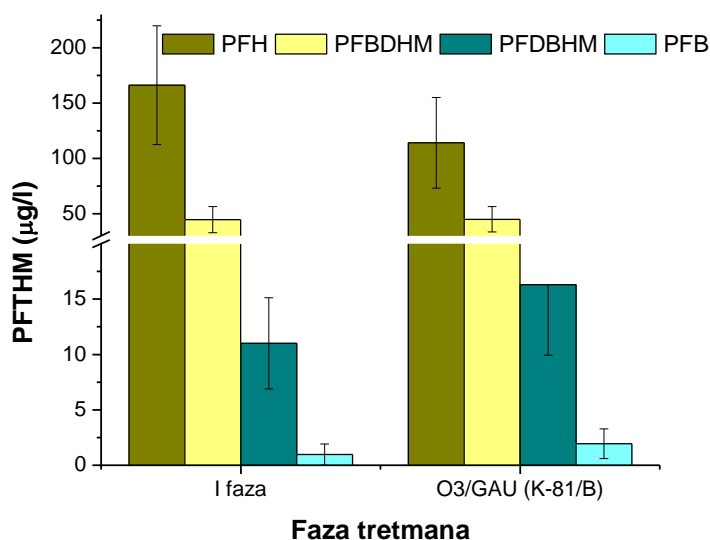
Na slici 69 predstavljene su vrednosti potencijala formiranja trihalometana u predtretiranoj i GAU filtriranoj vodi. Sadržaj prekursora trihalometana u predtretiranoj vodi kreće se u granicama 124–383 μg/l. Primena kombinovanog O₃/GAU (K-81/B) doprinosi značajnom smanjenju PFTHM, pri čemu se izmerene vrednosti nakon GAU K-81/B kreću u

opsegu od 78,9-266 $\mu\text{g/l}$. Ozonizacijom i filtracijom GAU vode nakon I faze obrade (do obrađenih 20000 BV) prosečno se smanjuje vrednost PFTHM za 24% u odnosu na predtretiranu vodu. Međutim, rezidualna koncentracija prekursora THM nakon O_3/GAU filtracije i dalje je relativno visoka (78,9-266 $\mu\text{g/l}$).



Slika 69. Sadržaj prekursora trihalometana u predtretiranoj vodi i vodi nakon O_3/GAU filtracije preko aktivnog uglja K-81/B, tokom obrade 20000 BV vode

Na slici 70 predstavljene su srednje vrednosti potencijala formiranja pojedinačnih THM (PFH, PFBDHM, PFDBHM, PFB) u vodi nakon I faze tretmana i nakon O_3/GAU filtracije preko aktivnog uglja K-81/B.



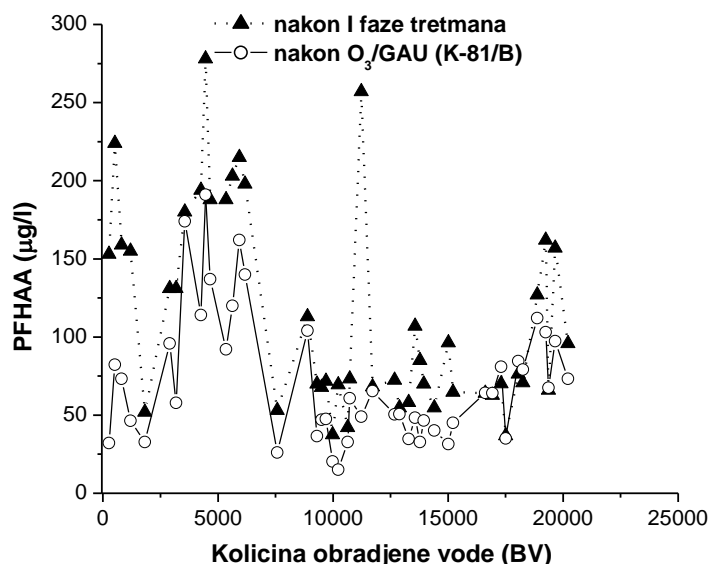
Slika 70. Srednje vrednosti potencijala formiranja pojedinačnih THM (PFH, PFBDHM, PFDBHM, PFB) u vodi nakon I faze tretmana i nakon O_3/GAU filtracije preko aktivnog uglja K-81/B, nakon obrade 20000 BV vode

U vodi nakon O_3 /GAU (K-81/B), kao i nakon I faze tretmana, od prekursora THM dominiraju prekursori hloroforma. O_3 /GAU (K-81/B) omogućava smanjenje vrednosti PFH sa $166 \pm 53,6 \mu\text{g/l}$, koliko je prosečno izmereno u vodi nakon I faze, na $114 \pm 40,9 \mu\text{g/l}$. Može se pretpostaviti, da je ozonizacija nakon I faze tretmana, omogućila dodatno raskidanje dvostrukih veza i aromatičnih struktura u molekulima POM zaostalim u koaguliranoj vodi, čime je smanjen broj nukleofilnih mesta pogodnih za supstituciju sa hlorom. Takođe, manji molekuli koji su formirani u procesu ozonizacije lakše se uklanjaju adsorpcijom na GAU (K-81/B), što dovodi do smanjenja PFH vrednosti nakon ovog procesa.

Srednja koncentracija prekursora BDHM (PFBDHM = $44,6 \pm 11,9 \mu\text{g/l}$) nije se menjala nakon O_3 /GAU (K-81/B) procesa, u odnosu na I fazu tretmana (PFBDHM = $44,9 \pm 11,4 \mu\text{g/l}$), dok su se vrednosti PFDBHM i PFB povećale nakon II faze tretmana (sa $11,0 \pm 4,15 \mu\text{g/l}$ na $16,3 \pm 6,35 \mu\text{g/l}$ i sa $0,97 \pm 0,98 \mu\text{g/l}$ na $1,94 \pm 1,35 \mu\text{g/l}$, respektivno). Povećanje sadržaja bromovanih THM u vodi nakon O_3 /GAU (K-81/B) može biti posledica povećanje hidrofilitnosti molekula POM do kojeg neminovno dolazi usled reakcije sa ozonom (Hua i Reckhow, 2007), kao i činjenice da GAU ne omogućava smanjenje sadržaja Br^- jona (Richardson, 2003). U skladu sa zapažanjima Chowdhury i sar. (2009) ukoliko je u vodi prisutan Br^- , hidrofilna frakcija POM će u reakciji sa HOBr formirati bromovane THM.

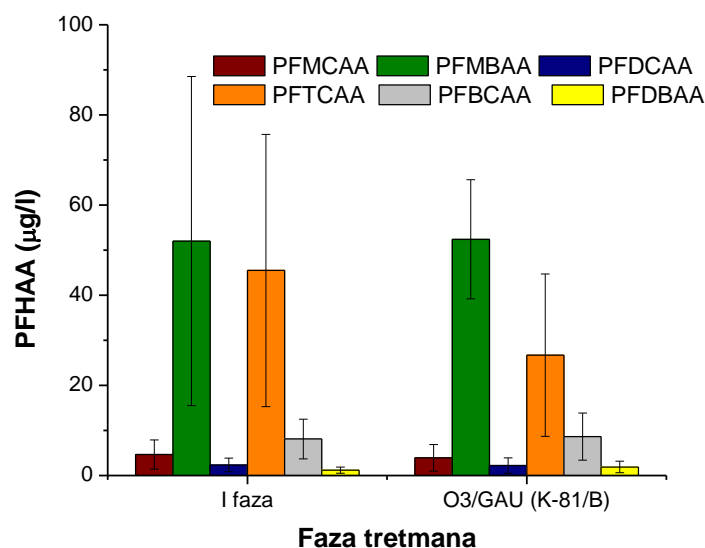
Na slici 71 predstavljene su vrednosti potencijala formiranja halosirćetnih kiselina u vodi nakon I faze tretman i nakon O_3 /GAU filtracije.

Sadržaj prekursora halosirćetnih kiselina u predtretiranoj vodi kreće se u granicama $36,9 - 278 \mu\text{g/l}$. Primena kombinovanog O_3 /GAU procesa, pri primeni GAU K-81/B doprinosi značajnom smanjenju PFHAA, pri čemu se izmerene vrednosti nakon GAU K-81/B kreću u opsegu od $15,1 - 191 \mu\text{g/l}$. Slično efektima O_3 /GAU filtracije na sadržaj prekursora THM i sadržaj prekursora HAA niži je u proseku za 32% u odnosu na predtretiranu vodu. Međutim, za razliku od PFTHM, izmerene vrednosti PFHAA u vodi nakon O_3 /GAU filtracije pokazale su izraženije fluktuacije u zavisnosti od predhodnih uslova obrade vode.



Slika 71. Sadržaj prekursora halosirćetnih kiselina u predtretiranoj vodi i vodi nakon O_3 /GAU filtracije preko aktivnog uglja K-81/B, tokom obrade 20000 BV vode

Na slici 72 predstavljen su srednje vrednosti potencijala formiranja pojedinačnih HAA (PFMCAA, PFMBA, PFDCAA, PFTCAA, PFBCAA, PFDBAA) u vodi nakon I faze tretmana i nakon O_3 /GAU filtracije preko aktivnog uglja K-81/B.



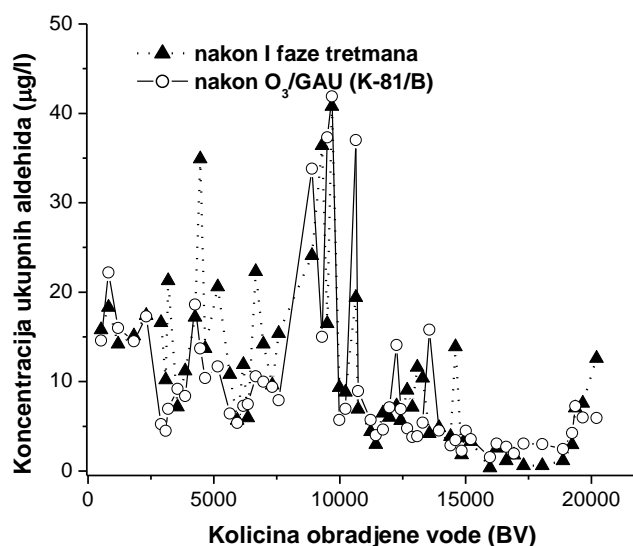
Slika 72. Srednje vrednosti potencijala formiranja pojedinačnih HAA (PFMCAA, PFMBAA, PFDCAA, PFTCAA, PFBCAA, PFDBAA) u vodi nakon I faze tretmana i nakon O₃/GAU filtracije preko aktivnog uglja K-81/B, nakon obrade 20000 BV vode

U vodi se nakon primene O₃/GAU filtracije preko aktivnog uglja K-81/B, iz grupe HAA, dominantno formiraju MBAA ($52,4 \pm 18 \mu\text{g/l}$) i TCAA ($26,7 \pm 13,2 \mu\text{g/l}$), a zatim PFBCAA ($8,64 \pm 5,21 \mu\text{g/l}$). Srednje vrednosti PFMCAA, PFDCAA i PFDBAA izmerene u vodi nakon II faze tretmana bile su niže od $5 \mu\text{g/l}$. Poređenjem srednjih vrednosti za potencijal formiranja pojedinačnih HAA, može se uočiti da se jedino sadržaj prekursora TCAA nakon O₃/GAU (K-81/B) filtracije smanjuje (za 41%), dok se sadržaj prekursora ostalih jedinjenja iz ove grupe (MCAA, DCAA, MBAA, BCAA i DBAA) gotovo ne menja, u odnosu na sadržaj u vodi nakon I faze tretmana. Efikasno smanjenje PFTCAA u skladu je sa zapažanjima Chiang i sar. (2002). Slaba efikasnost O₃/GAU (K-81/B) u uklanjanju prekursora drugih HAA može biti posledica povećanja hidrofilnosti POM, usled reakcije sa ozonom, pri čemu se formira dodatni prekursorski materijal HAA (Bond i sar., 2009) i otežava se njihovo uklanjanje.

S obzirom da ozonizacija vodi do značajnih strukturnih promena organskih materija (pre svega do smanjenja molekularne mase i povećanja biodegradabilnosti), kvalitet vode pre i nakon O₃/GAU procesa je analiziran i s aspekta promene sadržaja aldehida, kao primarnih ozonizacionih nusprodukata koji predstavljaju pogodan supstrat za razvoj mikroorganizama.

Na slici 73 predstavljen je sadržaj aldehida u predtretiranoj vodi i vodi nakon O₃/GAU (K-81/B).

Sadržaj ukupnih aldehida u vodi nakon I faze tretmana na pilot postrojenju kreće se u opsegu od $0,35\text{-}40,8 \mu\text{g/l}$. Primenom sistema O₃/GAU K-81/B ne postiže se značajno smanjenje sadržaja aldehida u vodi. Sadržaj aldehida u vodi nakon filtracije kreće se u opsegu od $1,55\text{-}41,9 \mu\text{g/l}$, pri čemu se većina izmerenih vrednosti kretala oko $9,70 \mu\text{g/l}$. Slabi efekti primene GAU mogu se objasniti pretpostavkom da je tokom eksploatacije uglja, usled visokog sadržaja POM u vodi, došlo do blokiranja mikropora uglja, značajnih za uklanjanje niskomolekularnih jedinjenja kao što su aldehidi.



Slika 73. Sadržaj ukupnih aldehida u predtretiranoj vodi i vodi nakon O₃/GAU filtracije preko aktivnog uglja K-81/B, tokom obrade 20000 BV vode

Na GAU **Norit Row 0,8 Supra** ukupno je obrađeno oko 20000 BV vode, kao i pri obradi vode na GAU K-81/B.

Vrednost DOC u vodi nakon primene O₃/GAU (Norit Row 0,8 Supra) sistema kretala se u opsegu od 0,07 mg C/l na početku rada filtera, do 6,43 mg C/l nakon 16000 obrađenih BV vode. Oksidacija ozonom, kao što je i očekivano na osnovu literature (*Singer i sar., 2003*), dovodi kako do smanjenja sadržaja DOC u vodi (za maksimalno 47%, u odnosu na vrednost u predtretiranoj vodi (sa 3,63 mg C/l na 1,93 mg C/l), tako i do povećanja ove vrednosti i to za maksimalno 54% (sa 2,72 mg C/l na 4,19 mg C/l). Povećanjem radnog veka GAU filtera, njegova efikasnost u smanjenju sadržaja DOC se smanjuje, što pokazuje porast vrednosti ovog parametra sa povećanjem broja BV. Do 10000 BV vode prosečna efikasnost ozonizaciono-biofiltracionog sistema u smanjenju sadržaja DOC iznosi 61% (u odnosu na predtretiranu vodu), što je u skladu sa rezultatima drugih autora (*Agbaba, 2005*). Međutim, sa povećanjem količine propuštene vode, prosečna efikasnost uklanjanja DOC se smanjuje na 22%.

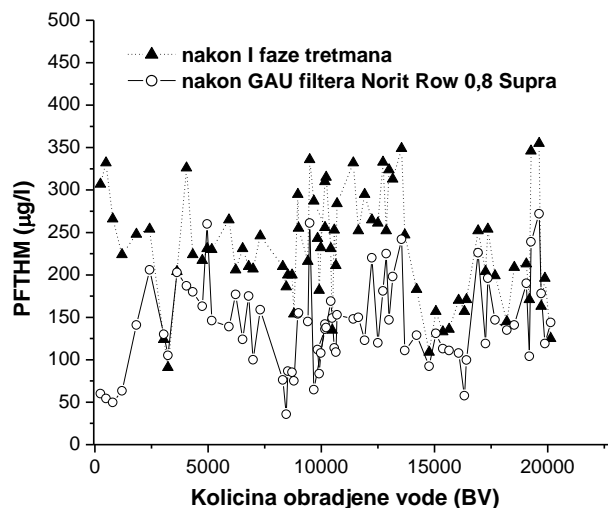
Vrednosti permanganatnog broja efluenta postepeno su se povećavale sa povećanjem obrađene količine vode. Tokom rada GAU (Norit Row 0,8 Supra) filtra vrednost permanganatnog broja efluenta se kretala u opsegu od 0,16-10,7 mg KMnO₄/l, sa srednjom vrednošću od $6,20 \pm 2,10$ mg KMnO₄/l. Ovo ukazuje na veću efikasnost aktivnog uglja Norit Row 0,8 Supra u smanjenju sadržaja POM u vodi, u odnosu na K-81/B, pri obradi iste količine vode (20000 BV) istog kvaliteta.

Vrednosti UV₂₅₄ apsorbancije u vodi nakon I faze tretmana kretale su se u opsegu od 0,001-0,282 cm⁻¹, sa prosečnom vrednošću od $0,121 \pm 0,066$ cm⁻¹. Nakon centralne ozonizacije izmerene vrednosti UV apsorbancije na 254 nm kretale su se u opsegu od 0,001-0,232 cm⁻¹, sa prosečnom vrednošću od $0,090 \pm 0,056$ cm⁻¹. Praćenjem promene UV₂₅₄ apsorbancije nakon ozonizacije i GAU filtracije, utvrđeno je da se UV₂₅₄ vrednosti u tretiranoj vodi kreću u opsegu od 0,001-0,192 cm⁻¹, pri čemu se najveći broj merenja nalazi oko vrednosti od 0,04 cm⁻¹.

Ukupno je na GAU **Norit Row 0,8 Supra**, nakon obrade oko 20000 BV vode, uklonjeno 13217 g organske materije, što iznosi 263 g/kg uglja.

Pored praćenja promene sadržaja POM, nakon II faze tretmana, koja je obuhvatala primenu ozonizacije i filtracije na GAU Norit Row 0,8 Supra, praćena je i promena sadržaja PFTHM i PFHAA, kako bi se utvrdio adsorpcioni kapacitet navedenog granulovanog aktivnog uglja ka prekursorima trihalometana i halosirćetnih kiselina, kao oksidacionih nusproizvoda hlora.

Na slici 74 predstavljene su vrednosti potencijala formiranja trihalometana u vodi nakon I faze tretmana i GAU filtriranoj vodi.

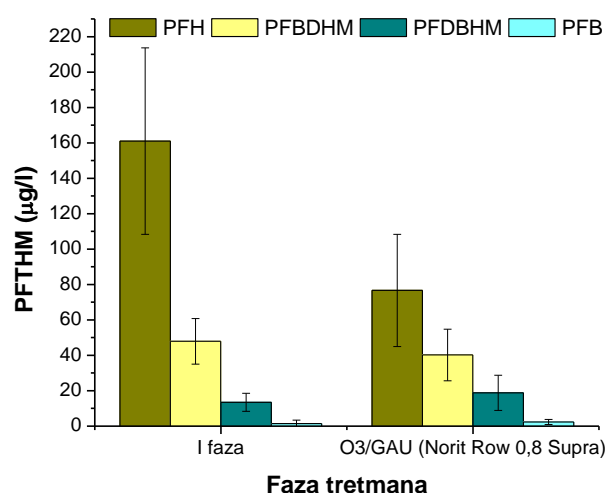


Slika 74. Sadržaj prekursora trihalometana u predtretiranoj vodi i vodi nakon O_3 /GAU filtracije preko aktivnog uglja Norit Row 0,8 Supra, tokom obrade 20000 BV vode

Sadržaj prekursora trihalometana u predtretiranoj vodi kreće se u granicama 90,9 - 355 µg/l. Primena kombinovanog O_3 /GAU (Norit Row 0,8 Supra), doprinosi značajnom smanjenju PFTHM, pri čemu se izmerene vrednosti nakon GAU filtera kreću u opsegu od 35,8-272 µg/l. Ozonizacijom i filtracijom predtretirane vode prosečno se smanjuje vrednost PFTHM za 37% u odnosu na predtretiranu vodu. Međutim, rezidualna koncentracija prekursora THM nakon O_3 /GAU filtracije još uvek je relativno visoka, pri čemu je prosečna vrednost PFTHM u izlaznoj vodi 141 µg/l.

Na slici 75 predstavljene su srednje vrednosti potencijala formiranja pojedinačnih THM (PFH, PFBDHM, PFDBHM, PFB) u vodi, nakon I faze tretmana i nakon O_3 /GAU filtracije preko aktivnog uglja K-81/B.

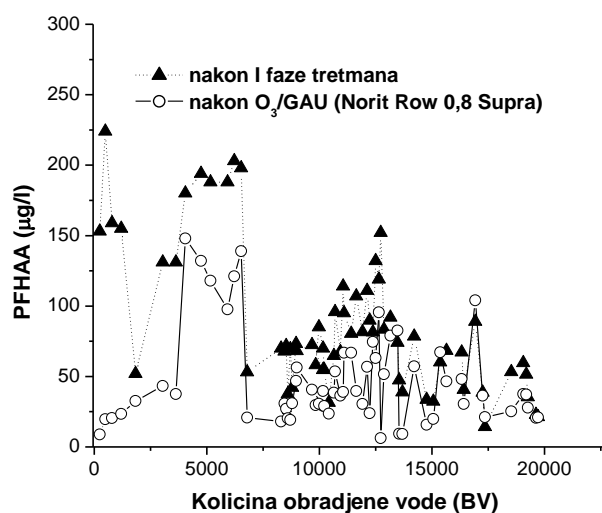
U vodi nakon O_3 /GAU (Norit Row 0,8 Supra), kao i nakon I faze tretmana, od prekursora THM dominiraju prekursori hloroforma. O_3 /GAU (Norit Row 0,8 Supra) omogućava smanjenje vrednost PFH sa $161 \pm 52,7$ µg/l, koliko je prosečno izmereno u vodi nakon I faze, na $72,7 \pm 32,1$ µg/l (za 52%). Može se pretpostaviti da je ozonizacija nakon I faze tretmana omogućila dodatno raskidanje dvostrukih veza i aromatičnih struktura u molekulima POM zaostalim u koagulisanjoj vodi, čime je smanjen broj nuklofilnih mesta pogodnih za susptituciju sa hlorom. Takođe, manji molekuli koji su formirani u procesu ozonizacije lakše se uklanjaju adsorpcijom na GAU (Norit Row 0,8 Supra), što dovodi do smanjenja PFH vrednosti nakon ovog procesa. Poredeći sa efikasnošću GAU K-81/B, u uklanjanju prekursora hloroforma, može se uočiti da je Norit Row 0,8 Supra bio efikasniji.



Slika 75. Srednje vrednosti potencijala formiranja pojedinačnih THM (PFH, PFBDHM, PFDBHM, PFB) u vodi nakon I faze tretmana i nakon O_3 /GAU filtracije preko aktivnog Norit Row 0,8 Supra, nakon obrade 20000 BV vode

Nakon primene O_3 /GAU (Norit Row 0,8 Supra) izmerena srednja koncentracija prekursora BDHM bila je slična kao i nakon primene GAU (K-81/B) (PFBDHM = $40,2 \pm 14,6$ µg/l) i nije se značajno menjala, u odnosu na I fazu tretmana (PFBDHM = $47,2 \pm 12,9$ µg/l). Vrednosti PFDBHM i PFB su se, kao i u slučaju O_3 /GAU (K-81/B), povećale nakon II faze tretmana (sa $13,5 \pm 5,12$ µg/l na $18,8 \pm 9,9$ µg/l i sa $1,39 \pm 2,01$ µg/l na $2,34 \pm 1,39$ µg/l, respektivno). Kao i u slučaju O_3 /GAU (K-81/B), povećanje sadržaja bromovanih THM u vodi nakon O_3 /GAU (Norit Row 0,8 Supra) može biti posledica povećanje hidrofilnosti molekula POM, usled reakcije sa ozonom (Hua i Reckhow, 2007), kao i zbog nemogućnosti GAU da ukloni Br^- jone (Richardson, 2003).

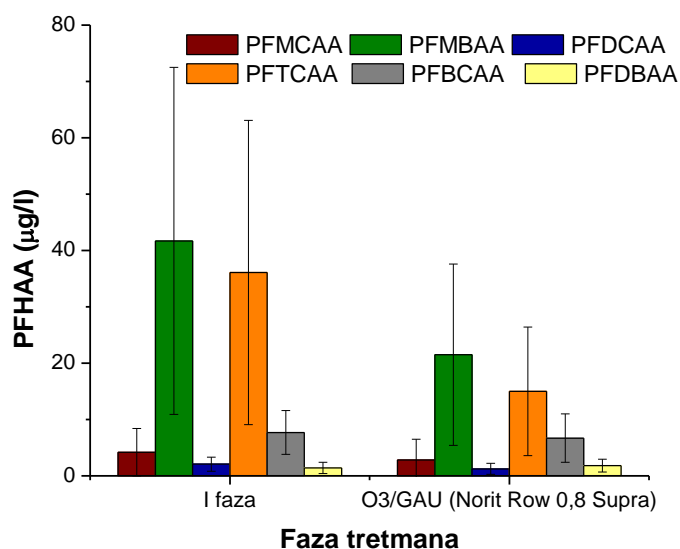
Na slici 76 predstavljene su vrednosti potencijala formiranja halosirćetnih kiselina u predtretiranoj i GAU filtriranoj vodi.



Slika 76. Sadržaj prekursora halosirćetnih kiselina u predtretiranoj vodi i vodi nakon O_3 /GAU filtracije preko aktivnog uglja Norit Row 0,8 Supra, tokom obrade 20000 BV vode

Sadržaj prekursora halosirćetnih kiselina u predtretiranoj vodi kreće se u opsegu od 14,2 - 224 $\mu\text{g/l}$. Primena kombinovanog O_3/GAU procesa (Norit Row 0,8 Supra), doprinosi značajnom smanjenju PFHAA, pri čemu se izmerene vrednosti u vodi nakon GAU filtera kreću u opsegu od 6,30-148 $\mu\text{g/l}$. Slično efektima O_3/GAU filtracije na sadržaj prekursora THM i sadržaj prekursora HAA niži je u proseku za 53% u odnosu na predtretiranu vodu. Međutim, za razliku od PFTHM, PFHAA u vodi nakon O_3/GAU filtracije pokazuje izraženije fluktuacije u zavisnosti od predhodnih uslova obrade vode.

Na slici 77 predstavljen su srednje vrednosti potencijala formiranja pojedinačnih HAA (PFMCAA, PFMBAA, PFDCAA, PFTCAA, PFBCAA, PFDBAA) u vodi nakon I faze tretmana i nakon O_3/GAU filtracije preko aktivnog uglja Norit Row 0,8 Supra.



Slika 77. Srednje vrednosti potencijala formiranja pojedinačnih HAA (PFMCAA, PFMBAA, PFDCAA, PFTCAA, PFBCAA, PFDBAA) u vodi nakon I faze tretmana i nakon O_3/GAU filtracije preko aktivnog uglja Norit Row 0,8 Supra, naon obrade 20000 BV vode

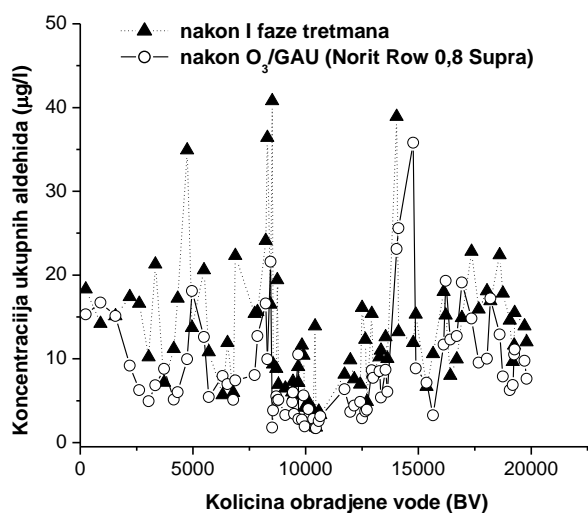
U vodi se nakon primene O_3/GAU filtracije preko aktivnog uglja Norit Row 0,8 Supra, iz grupe HAA, dominantno formiraju MBAA ($21,5 \pm 11,4 \mu\text{g/l}$) i TCAA ($15,0 \pm 16,1 \mu\text{g/l}$), a zatim PFBCAA ($6,7 \pm 4,3 \mu\text{g/l}$). Može se uočiti da su ove izmerene vrednosti za PFMBAA, PFTCAA i PFBCAA, znatno niže u odnosu na vrednosti izmerene nakon primene O_3/GAU (K-81/B), što je još jedna potvrda bolje efikasnosti GAU (Norit Row 0,8 Supra) u uklanjanju prekursora HAA. Srednje vrednosti PFMCAA, PFDCAA i PFDBAA izmerene u vodi nakon II faze tretmana bile su niže od $5 \mu\text{g/l}$.

Izmerene srednje vrednosti za potencijal formiranja pojedinačnih HAA ukazuju na to da za razliku od O_3/GAU (K-81/B), koji je omogućavao smanjenje koncentracije samo prekursora TCAA, primenom sistema koji obuhvata GAU Norit Row 0,8 Supra, pored PFTCAA (smanjenje za 48%) smanjuje se i PFMBAA za 58%, u odnosu na I fazu tretmana. Sadržaj prekursora MCAA, DCAA, MBAA, BCAA i DBAA gotovo ne menja, u odnosu na vodu nakon I faze tretmana.

Tokom rada GAU filtera sa ispunom od Norit Row 0,8 Supra aktivnog uglja, pored sadržaja POM u vodi, praćen je i sadržaj aldehida pre i nakon primene O_3/GAU procesa, kako bi se utvrdio uticaj granulovanog aktivnog uglja na smanjenje sadržaja aldehida u vodi.

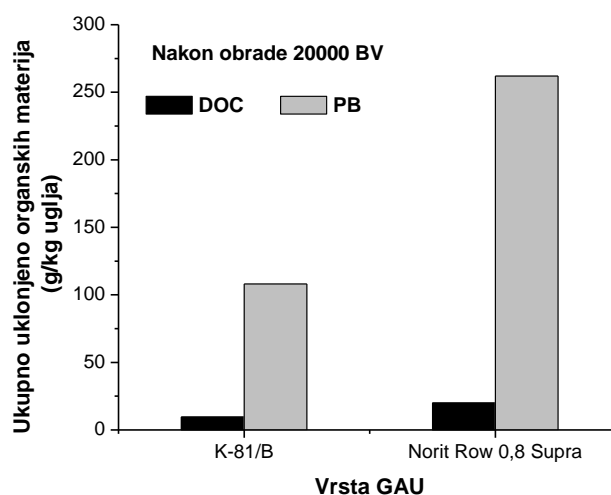
Na slici 78 predstavljen je sadržaj aldehida u predtretiranoj vodi i vodi nakon GAU filtracije. Sadržaj ukupnih aldehida u predtretiranoj vodi kreće se u opsegu od 1,82-40,8 $\mu\text{g/l}$. Primenom sistema O_3/GAU filtera (Norit Row 0,8 Supra) ne postiže se značajno smanjenje

sadržaja aldehida u vodi (kreće se u opsegu od 1,70-35,8 $\mu\text{g/l}$), verovatno kao posledica uticaja ozonizacije na sadržaj ovih jedinjenja kao poznatih proizvoda oksidacije POM ozonom.



Slika 78. Sadržaj ukupnih aldehida u predtretiranoj vodi i vodi nakon O₃/GAU filtracije preko aktivnog uglja Norit Row 0,8 Supra, tokom obrade 20000 BV vode

Radi lakšeg poređenja efikasnosti ispitivanih granulovanih aktivnih ugljeva, na slici 79 predstavljena je količina ukupno uklonjenih (adsorbovanih / biosorbovanih) POM (izraženo preko vrednosti DOC i PB) na ispitivanim ugljevima, nakon obrade 20000 BV vode.

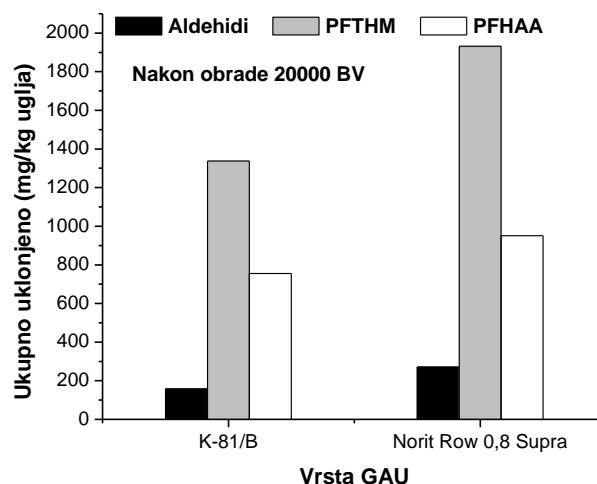


Slika 79. Količina ukupno uklonjenih organskih materija po masi granulovanog aktivnog uglja, izraženo preko DOC i PB, nakon obrade 20000 BV vode

Poredeći efikasnost uklanjanja POM iz vode na GAU K-81/B i Norit Row 0,8 Supra, pri istoj količini i istom kvalitetu obrađene vode (20000 BV), posmatrajući ukupnu količinu uklonjenih organskih materija, može se zaključiti da je efikasnost GAU Norit Row 0,8 Supra za 2,2 puta veća od efikasnosti GAU K-81/B. Ovo se vidi prema tome što je pri količini obrađene vode od oko 20000 BV na GAU K-81/B uklonjeno samo 6349 g organske materije (108 g/kg), dok je na GAU Norit Row 0,8 Supra pri istoj količini obrađene vode uklonjeno

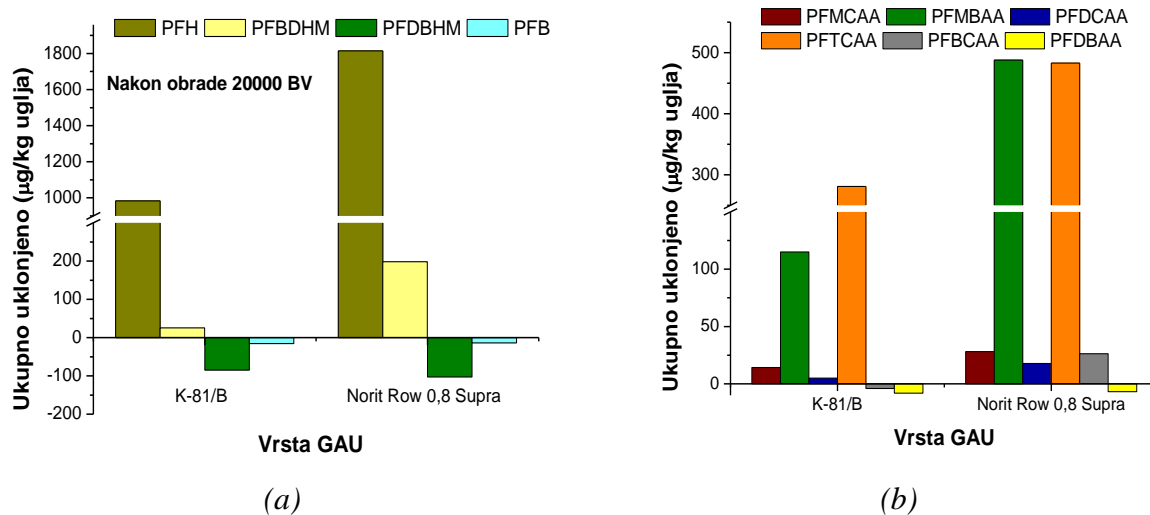
13217 g organske materije, odnosno 263 g/kg uglja. Dobijeni rezultati u skladu su sa zapažanjima drugih autora (Agbaba, 2005).

Na slici 80 predstavljena je količina ukupno uklonjenih (adsorbovanih / biosorbovanih) prekursora oksidacionih nusproizvoda (THM, HAA), kao i aldehida na ispitivanim ugljevima, nakon obrade 20000 BV vode.



Slika 80. Količina ukupno uklonjenih aldehida, prekursora trihalometana i halosirćetnih kiselina po masi granulovanog aktivnog uglja, nakon obrade 20000 BV vode

Na slici 84 predstavljena je količina ukupno uklonjenih (adsorbovanih / biosorbovanih) i prekursora pojedinačnih THM i HAA na ispitivanim ugljevima, nakon obrade 20000 BV vode.



Slika 81. Količina ukupno uklonjenih prekursora trihalometana i halosirćetnih kiselina po masi granulovanog aktivnog uglja, nakon obrade 20000 BV vode

Na osnovu rezultata predstavljenih na slikama 80 i 81, može se zaključiti da se GAU Norit Row 0,8 Supra pokazao se i kao efikasniji u uklanjanju aldehida, kao i prekursora trihalometana i halosirćetnih kiselina. Na ovom uglju je, nakon obrade 20000 BV vode adsorbovano 271 µg/kg aldehida, 1932 µg/kg prekursora THM i 951 µg/kg prekursora HAA (uklonjeno u proseku 28% aldehida, 38% PFTHM i 42% PFHAA, u odnosu na sadržaj u vodi

nakon I faze tretmana). Navedene adsorbovane količine aldehida i prekursora THM i HAA su za 1,7, 1,4 i 1,2 puta veće od adsorbovanih količina za ova jedinjenja na GAU K-81/B, pri istoj količini obrađene vode i istom kvalitetu ulazne vode, respektivno (uklonjeno 24% PFTHM i 32% PFHAA, dok je u većini slučajeva sadržaj aldehida u vodi nakon GAU K-81/B, bio veći od njihovog sadržaja u predtretiranoj vodi). Slabi efekti primene GAU K-81/B u uklanjanju aldehida mogu biti posledica blokiranja mikropora uglja značajnih za uklanjanje niskomolekularnih jedinjenja kao što su aldehidi, usled visokog sadržaja POM huminskog porekla u vodi nakon I faze tretmana.

GAU Norit Row 0,8 Supra adsorbovao je znatno veći sadržaj prekursora hloroforma i BDHM (1811 $\mu\text{g}/\text{kg}$ i 198 $\mu\text{g}/\text{kg}$, respektivno) u odnosu na GAU K-81/B (983 $\mu\text{g}/\text{kg}$ i 25,7 $\mu\text{g}/\text{kg}$, respektivno). Nakon filtracije na ispitivanim GAU sadržaj prekursora DBHM i bromoforma bio je veći u odnosu na sadržaj u vodi nakon I faze tretmana (slika 81a). Ovo može biti posledica hidrofilnih karakteristika POM u vodi nakon ozonizacije, koje su lako podložne reakciji sa Br^- jonima, koji se ne uklanjaju GAU filtracijom, što vodi formiranju bromovanih THM. Na veći sadržaj bromovanih THM, nastalih nakon hlorisanja vode obrađene ozonizacijom i biološkom filtracijom, ukazuju i drugi autori (*Shukairy i sar., 1995; Agbaba, 2005*). Prema rezultatima predstavljenim na slici 81b, GAU Norit Row 0,8 Supra adsorbovao je 2-4 puta više prekursora MCAA, MBAA, DCAA, TCAA, u odnosu na GAU K-81/B. Takođe, GAU Norit Row 0,8 Supra pokazao sposobnost da zadrži prekursore BCAA (adsorbovano 26,3 $\mu\text{g}/\text{kg}$), za razliku od GAU K-81/B. Prekursore DBAA nije adsorbovao ni jedan od ispitivanih ugljeva.

Bolja efikasnost GAU tipa Norit Row 0,8 Supra u smanjenju vrednosti PFTHM i PFHAA u odnosu na GAU K-81/B, posledica je njegove veće efikasnosti u smanjenju sadržaja POM, izraženo preko vrednosti DOC, UV_{254} i PB. Ovakav rezultat može se objasniti činjenicom da granulovani aktivni ugalj K-81/B ima veliku vrednost za jodni broj (tabela 17), koji u kombinaciji sa velikim udelom zapremine mikropora, u odnosu na ukupnu zapreminu pora, doprinosi tome da je manji deo pora dostupan za adsorpciju POM koje karakteriše veća molekulska masa. Sa druge strane granulovani aktivni ugalj tipa Norit Row 0,8 Supra karakteriše veliki udeo makro pora (tabela 17), zbog čega pokazuje veći stepen adsorpcije POM.

6.6. EFEKTI ODABRANIH FIZIČKO-HEMIJSKIH PROCESA NA FORMIRANJE OKSIDACIONIH NUSPROIZVODA HLORA U SIMULIRANIM USLOVIMA DEZINFEKCIJE

Za procenu efikasnosti tretmana vode za piće u uklanjanju prirodnih organskih materija, veoma je značajno poznavati, ne samo efekte procesa koji se primenjuju u samom tretmanu (oksidacioni predtretman, koagulacija, flokulacija, sedimentacija, filtracija i adsorpcija), već i uticaj završne dezinfekcije, kao i uticaj same distribucione mreže, jer nije retko da se kvalitet vode koja izlazi iz fabrike za pripremu razlikuje od onog na slavini (*Rodriguez i Serodes, 2001*).

Kako bi se ispitao uticaj dezinfekcije na sadržaj trihalometana i halosirćetnih kiselina, kao dominantnih dezinfekcionih nusproizvoda hlora, izvršena je dezinfekcija vode nakon I faze tretmana (oksidacioni predtretman, koagulacija, flokulacija, sedimentacija i filtracija) i nakon GAU filtracije (II faza tretmana), na osnovu potrebe za hlorom. Za ovaj eksperiment uzeta je voda nakon tretmana koji obuhvataju koagulaciju sa 30 g FeCl_3/m^3 / 30 g Al/m^3 (PACl) uz predozonizaciju sa 3,0 mg O_3/mg DOC i $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ proces pri dozi od 3,3 g O_3/m^3 ($\text{H}_2\text{O}_2:\text{O}_3 = 1:1$) (tretmani 26 i 36, slika 7). U procesu koagulacije u oba ispitivana tretmana

dodavan je zeolit (10 g/m^3), u cilju poboljšanja efikasnosti taloženja, a vršena je i recirkulacija flokulacionog mulja. Nakon koagulacije, sledila je flokulacija, taloženje, filtracija na peščano/antracitnom filtru i filtracija na GAU Norit Row 0,8 Supra.

U tabeli 61 prikazani su uslovi tretmana za koje su vršena ispitivanja u simuliranim uslovima dezinfekcije, kao i potreba vode za hlorom nakon I i II faze u ovim tretmanima.

Tabela 61. Uslovi tretmana i potreba vode nakon I i II faze tretmana za hlorom u simuliranim uslovima dezinfekcije

Tretman	I faza tretmana				II faza tretmana	
	Predtretman	Koagulacija	Recirkulacija flokulacionog mulja	Zeolit	Potreba za hlorom ($\text{mg Cl}_2/\text{l}$)	Potreba za hlorom ($\text{mg Cl}_2/\text{l}$)
26	$3,0 \text{ g O}_3/\text{m}^3$	$\text{FeCl}_3 (30 \text{ g/m}^3)/$ $\text{PACl} (30 \text{ g Al/m}^3)$	60 l/h	10 g/m^3	2,3	1,5
36	$3,3 \text{ g O}_3/\text{m}^3$ ($\text{H}_2\text{O}_2:\text{O}_3 = 1:1$)	$\text{FeCl}_3 (30 \text{ g/m}^3)/$ $\text{PACl} (30 \text{ g Al/m}^3)$	60 l/h	10 g/m^3	3,0	1,6

Ovi tretmani odabrani su zbog toga što su u I fazi obrade vode omogućili najveći stepen smanjenja sadržaja prekursora THM i HAA u odnosu na sadržaj u sirovoj vodi (*diskusija u poglavljima 6.3 i 6.4*).

PFTHM i PFHAA vrednosti izmerene u koagulisanjoj vodi nakon I faze tretmana koji obuhvata predozonizaciju iznosili su $158 \mu\text{g/l}$ i $33,0 \mu\text{g/l}$, respektivno. Takođe, u koagulisanjoj vodi nakon primene $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ u predtretmanu izmerene su niske vrednosti za PFTHM ($188 \mu\text{g/l}$) i PFHAA ($53,8 \mu\text{g/l}$).

Potreba za hlorom u slučaju vode nakon I faze obrade kreće se u granicama od 2,3-3,0 $\text{mg Cl}_2/\text{l}$ što je u odnosu na potrebu za hlorom sirove vode ($20,5 \text{ mg Cl}_2/\text{l}$) niže za 83-90%. Niže vrednosti potrebe za hlorom nakon tretmana su posledica smanjenja sadržaja POM, koje u procesu dezinfekcije reaguju sa hlorom, gradeći dezinfekcione nusprodukte (*poglavlje 6.3 i 6.4*).

Dobijene vrednosti potrebe vode za hlorom nakon II faze obrade, kreću se u opsegu 1,5-1,6 $\text{mg Cl}_2/\text{l}$. U odnosu na rezultate nakon I faze obrade dobijene vrednosti su do 2 puta niže, što se može objasniti manjim sadržajem organskih materija u završnoj vodi (*poglavlje 6.5*).

6.6.1. Potrošnja aktivnog hlora u procesu dezinfekcije vode u zavisnosti od stepena obrade vode

U cilju dobijanja eksperimentalne potvrde da voda, nakon prve i druge faze obrade, zadovoljava kriterijume kvaliteta s aspekta sadržaja POM i dezinfekcionih nusprodukata (trihalometana i halosirćetnih kiselina) uzorci obrađene vode su hlorisani rastvorom hipohlorita u višku od $0,5 \text{ mg Cl}_2/\text{l}$ u odnosu na određenu potrebu za hlorom, preko „prevojne tačke“. Primenjene doze dezinfekcionog sredstva u zavisnosti od uslova i načina obrade ispitivane vode dati su u tabeli 62.

U tabelama 63 i 64 prikazani su rezultati merenja sadržaja rezidualnog hlora, mono-, di- i trihloramina u vodi nakon prve i druge faze obrade, u zavisnosti od vremena proteklog od hlorisanja.

Tabela 62. Primenjene doze hlora u procesu dezinfekcije vode u zavisnosti od uslova i vrste primenjenih tretmana obrade u toku pripreme vode za piće

I faza tretmana		II faza tretmana	
Uslovi tretmana	Dozirano hlora (mg Cl ₂ /l)	GAU	Dozirano hlora (mg Cl ₂ /l)
Predtretman: 3,0 g O ₃ /m ³ Koagulacija: FeCl ₃ 30 g/m ³ / PACl (30 g Al/m ³) Recirkulacija flokulacionog mulja: 60 l/h Zeolit: 10 g/m ³ Flokulacija: Magnaflok LT27 (0,2 g/m ³)	3,5	Norit Row 0,8 Supra	2,1
Predtretman: 3,3 g O ₃ /m ³ , H ₂ O ₂ : O ₃ =1:1 Koagulacija: FeCl ₃ 30 g/m ³ i PACl (30 g Al/m ³) Recirkulacija flokulacionog mulja: 60 l/h Zeolit: 10 g/m ³ Flokulacija: Magnaflok LT27 (0,2 g/m ³)	2,8	Norit Row 0,8 Supra	2,0

Tabela 63. Promena koncentracije rezidualnog hlora nakon oksidacionog predtretmana, koagulacije i flokulacije, taloženja i filtracije na peščano/antracitnom filteru

Uslovi tretmana	Vreme proteklo od hlorisanja (h)	Rezidualni slob.hlor (mg/l)	NH ₂ Cl (mg/l)	NHCl ₂ (mg/l)	NCl ₃ (mg/l)
Predtretman: 3,0 g O ₃ /m ³ Koagulacija: FeCl ₃ 30 g/m ³ / PACl (30 g Al/m ³) Recirkulacija flokulacionog mulja: 60 l/h Zeolit: 10 g/m ³ Flokulacija: Magnaflok LT27 (0,2 g/m ³)	0,5	2,20	-	-	0,40
	24	0,50	-	-	1,00
	48	0,45	-	-	0,30
Predtretman: 3,3 g O ₃ /m ³ , H ₂ O ₂ : O ₃ =1:1 Koagulacija: FeCl ₃ 30 g/m ³ i PACl (30 g Al/m ³) Recirkulacija flokulacionog mulja: 60 l/h Zeolit: 10 g/m ³ Flokulacija: Magnaflok LT27 (0,2 g/m ³)	0,5	2,35	-	-	0,60
	24	0,25	-	-	0,70
	48	0,05	-	0,05	0,30

Na osnovu vrednosti predstavljenih u tabeli 63 može se uočiti da sadržaj slobodnog hlora u koaguliranoj vodi, nakon procesa dezinfekcije opada tokom vremena, ali je njegova rezidualna koncentracija od 0,05 mg Cl₂/l prisutna i nakon 48 sati od momenta hlorisanja.

Nakon procesa dezinfekcije, u slučaju I faze obrade, pored slobodnog hlora u vodi je prisutan i vezani hlor, u obliku trihloramina, u koncentracijama od 0,1-1 mg/l, dok je prisustvo mono- i dihloramina izostalo, osim u slučaju tretmana koji obuhvata primenu O₃/H₂O₂ procesa u predtretmanu (nakon 48 sati).

Vrednosti sadržaja rezidualnog hlora u završno obrađenoj vodi, filtracijom preko GAU filtera, takođe opada sa vremenom za dva ispitivana tretmana, a u slučaju tretmana koji obuhvata primenu O₃/H₂O₂ procesa, nakon 48 sati, slobodan hlor nije detektovan. Što se tiče prisustva mono-, di-, i trihloramina, situacija je ista kao i nakon I faze obrade.

Na osnovu predstavljenih rezultata možemo uporediti ispitivane tehnologije, pri čemu se može zaključiti da, u odnosu na tretman koji obuhvata O₃/H₂O₂ proces, predozonizacija i koagulacija daje stabilniju vodu, zato što se vrednosti rezidualnog hlora nakon 24 i 48 h minimalno razlikuju. U slučaju I faze obrade vrednost rezidualnog hlora, nakon 24 h iznosila je 0,50 mg/l odnosno, 0,45 mg/l nakon 48 h, dok je u slučaju II faze obrade ova vrednost iznosila 0,50 mg/l nakon 24 h odnosno, 0,30 mg/l nakon 48 h.

Tabela 64. Promena koncentracije rezidualnog hlora nakon oksidacionog predtretmana, koagulacije i flokulacije, taloženja, filtracije na peščano/antracitnom filteru i GAU filtracije

Uslovi tretmana	Vreme proteklo od hlorisanja (h)	Rezidualni slob.hlor (mg/l)	NH ₂ Cl (mg/l)	NHCl ₂ (mg/l)	NCl ₃ (mg/l)
Predtretman: 3,0 g O ₃ /m ³ Koagulacija: FeCl ₃ 30 g/m ³ / PACl (30 g Al/m ³) Recirkulacija flokulacionog mulja: 60 l/h Zeolit: 10 g/m ³ Flokulacija: Magnaflok LT27 (0,2 g/m ³) GAU Norit Row 0,8 Supra	0,5	1,60	-	-	-
	24	0,50	-	-	0,30
	48	0,30	-	0,05	-
Predtretman: 3,3 g O ₃ /m ³ , H ₂ O ₂ : O ₃ =1:1 Koagulacija: FeCl ₃ 30 g/m ³ i PACl (30 g Al/m ³) Recirkulacija flokulacionog mulja: 60 l/h Zeolit: 10 g/m ³ Flokulacija: Magnaflok LT27 (0,2 g/m ³) GAU Norit Row 0,8 Supra	0,5	1,80	-	-	0,40
	24	0,25	-	-	0,30
	48	0,05	0,05	-	0,70

Nakon dodavanja rastvora hipohlorita u vodu, u cilju simulacije dezinfekcije vode, dolazi do reakcije hlora sa zaostalim organskim materijama pri čemu se mogu formirati dezinfekcioni nusprodukti, kao što su trihalometani i halosirćetne kiseline.

6.6.2. Formiranje trihalometana i halosirćetnih kiselina u procesu dezinfekcije vode u zavisnosti od stepena obrade vode

Kako bi se utvrdilo u kojoj meri POM zaostale u vodi nakon prvog, odnosno drugog stepena obrade, reakcijom sa hlorom grade dezinfekcione nusprodukte, u hlorisanim uzorcima, praćena je promena koncentracije trihalometana (hloroforma, bromdihlormetana, dibromhlormetana i bromoforma), kao i halosirćetnih kiselina (MCAA, MBAA, DCAA, TCAA, BCAA, DBAA) u zavisnosti od vremena proteklog od hlorisanja.

U tabelama 65 i 66 prikazani su rezultati merenja koncentracije trihalometana odnosno, halosirćetnih kiselina, a na slikama 82-85 predstavljene su koncentracije ukupnih i pojedinačnih trihalometana i halosirćetnih kiselina u hlorisanoj vodi nakon prvog i drugog stepena obrade, u zavisnosti od vremena i primenjenog tretmana.

Tabela 65. Promena koncentracije trihalometana i halosirćetnih kiselina nakon oksidacionog predtretmana, koagulacije i flokulacije, taloženja i filtracije na peščano/antracitnom filtru (I faza tretmana)

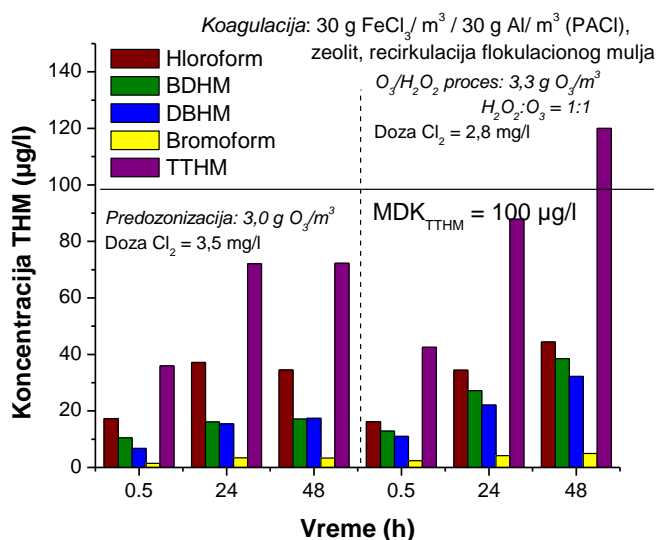
Tretman	Vreme (h)	H (µg/l)	BDHM (µg/l)	DBHM (µg/l)	BR (µg/l)	ΣTHM (µg/l)	MCAA (µg/l)	MBAA (µg/l)	DCAA (µg/l)	TCAA (µg/l)	BCAA (µg/l)	DBAA (µg/l)	ΣHAA (µg/l)
26	0,5	17,3	10,5	6,80	1,45	36,0	<MDL*	0,27	<MDL*	1,0	1,30	<MDL*	2,70
	24	37,2	16,1	15,4	3,40	72,1	<MDL*	3,20	<MDL*	2,50	2,60	4,0	12,3
	48	34,5	17,1	17,4	3,30	72,3	<MDL*	5,20	<MDL*	3,80	4,0	2,70	15,7
36	0,5	16,2	12,9	11,0	2,40	42,5	<MDL*	1,70	<MDL*	1,30	1,10	0,69	4,80
	24	34,4	27,2	22,1	4,20	87,9	<MDL*	6,20	<MDL*	4,20	2,90	1,50	14,8
	48	44,4	38,5	32,2	4,90	120	<MDL*	8,10	<MDL*	4,30	3,70	1,40	17,5
26: Predtretman: 3,0 g O ₃ /m ³ Koagulacija: FeCl ₃ 30 g/m ³ i PACI (30 g Al/m ³) Reacirkulacija flokulacionog mulja: 60 l/h Zeolit: 10 g/m ³ Flokulacija: Magnaflok LT27 (0,2 g/m ³)							36: Predtretman: 3,3 g O ₃ /m ³ , H ₂ O ₂ : O ₃ =1:1 Koagulacija: FeCl ₃ 30 g/m ³ i PACI (30 g Al/m ³) Reacirkulacija flokulacionog mulja: 60 l/h Zeolit: 10 g/m ³ Flokulacija: Magnaflok LT27 (0,2 g/m ³)						

*MDL – detekcioni limit metode

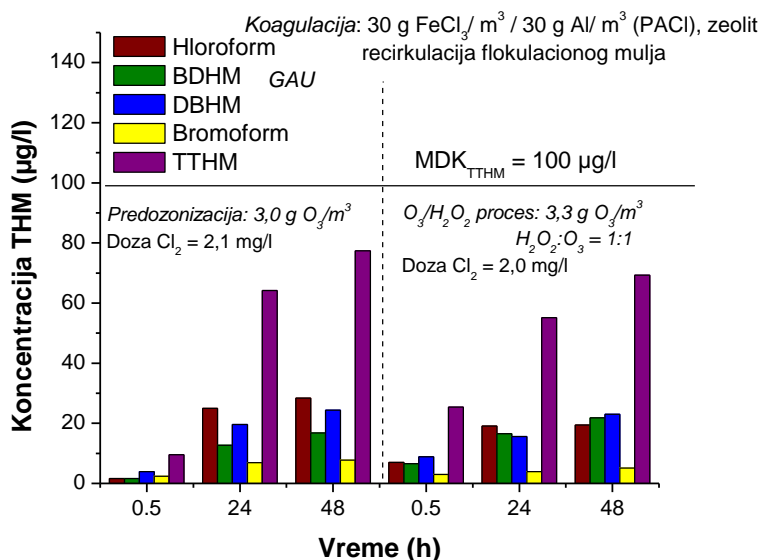
Tabela 66. Promena koncentracije trihalometana i halosirćetnih kiselina nakon oksidacionog predtretmana, koagulacije i flokulacije, taloženja i filtracije na peščano/antracitnom filtru i GAU filtracije (Norit Row 0,8 Supra) (II faza tretmana)

Tretman	Vreme (h)	H (µg/l)	BDHM (µg/l)	DBHM (µg/l)	BR (µg/l)	ΣTHM (µg/l)	MCAA (µg/l)	MBAA (µg/l)	DCAA (µg/l)	TCAA (µg/l)	BCAA (µg/l)	DBAA (µg/l)	ΣHAA (µg/l)
26	0,5	1,70	1,60	3,90	2,40	9,56	<MDL*	0,51	<MDL*	0,52	0,62	1,60	3,25
	24	25,0	12,7	19,6	6,90	64,2	<MDL*	2,20	<MDL*	1,20	2,60	2,60	8,60
	48	28,4	16,8	24,4	7,80	77,4	<MDL*	9,40	<MDL*	<MDL*	0,60	1,40	11,4
36	0,5	7,0	6,54	8,89	3,0	25,4	<MDL*	0,99	<MDL*	0,59	0,67	0,66	2,90
	24	19,1	16,5	15,6	3,90	55,1	<MDL*	2,50	<MDL*	1,40	2,10	1,30	7,30
	48	19,4	21,8	23,0	5,10	69,3	<MDL*	6,80	<MDL*	4,10	2,60	1,50	15,0
26: Predtretman: 3,0 g O ₃ /m ³ Koagulacija: FeCl ₃ 30 g/m ³ i PACI (30 g Al/m ³) Reacirkulacija flokulacionog mulja: 60 l/h Zeolit: 10 g/m ³ Flokulacija: Magnaflok LT27 (0,2 g/m ³) GAU: Norit Row 0,8 Supra							36: Predtretman: 3,3 g O ₃ /m ³ , H ₂ O ₂ : O ₃ =1:1 Koagulacija: FeCl ₃ 30 g/m ³ i PACI (30 g Al/m ³) Reacirkulacija flokulacionog mulja: 60 l/h Zeolit: 10 g/m ³ Flokulacija: Magnaflok LT27 (0,2 g/m ³) GAU: Norit Row 0,8 Supra						

*MDL – detekcioni limit metode



Slika 82. Promena koncentracije hloroforma, bromdihlormetana, dibromhlormetana i bromoforma sa vremenom, u zavisnosti od uslova tretmana nakon prve faze obrade



Slika 83. Promena koncentracije hloroforma, bromdihlormetana, dibromhlormetana i bromoforma sa vremenom, u zavisnosti od uslova tretmana nakon druge faze obrade

Sadržaj formiranih trihalometana, u vodi nakon I faze obrade, raste tokom vremenskog perioda od 48 h i to do 72,3 µg/l u tretmanu koji obuhvata predozonizaciju i koagulaciju sa FeCl₃/PACl, odnosno do 120 µg/l (O₃/H₂O₂ proces i koagulacija sa FeCl₃/PACl). Koncentracija formiranih trihalometana pored vremena, zavisi i od primenjenih uslova tretmana.

Na osnovu prikazanih rezultata, nakon I faze obrade, možemo uočiti da nema razlike u koncentraciji formiranih trihalometana u tretmanu koji obuhvata primenu ozona u predtretmanu, nakon 24 i 48 h (oko 72 µg/l). Ovo potvrđuje predhodne rezultate koji ukazuju na zadovoljavajuću stabilnost koagulisanе vode, u pogledu potrošnje aktivnog hlora i formiranja THM. Sa druge strane, stalni porast koncentracije ukupnih i pojedinačnih THM sa vremenom, nakon I faze tretmana koji obuhvata O₃/H₂O₂ proces, ukazuje na manju stabilnost

koagulisane vode. Ovo može biti posledica različitog mehanizma oksidacije dva primenjena predtretmana (ozon i O_3/H_2O_2), pri čemu se formiraju drugačiji prekursori u reakciji sa POM.

Dobijeni rezultati ukazuju na to da je koagulacija sa $FeCl_3/PACl$ uz predhodnu oksidaciju ozonom dala najbolje rezultate sa aspekta sadržaja pojedinačnih THM i stabilnosti proizvedene vode, s obzirom na izmerene koncentracije THM nakon 24 i 48 h (slika 82). Nakon brzog nastajanja u prvih 24 h, nakon 48 h koncentracije hloroforma i bromoforma neznatno opadaju, dok se koncentracije BDHM i DBHM ne menjaju značajno. Jasno je da većina prekursorskog materijala zaostalog u vodi, nakon prve faze obrade reaguje brzo sa hlorom gradeći THM, a duži kontakt vode i hlora ne doprinosi daljem povećanju njihove koncentracije.

Primena tretmana koji u predtretmanu obuhvata O_3/H_2O_2 proces, pokazuje sličnu efikasnost kao tretman u kome je primenjena predozonizacija u smanjenju sadržaja prekursora pojedinačnih trihalometana. Međutim, nedostatak ovog tretmana ogleda se u tome što dobijena voda nije stabilna, na šta ukazuje stalan porast koncentracija pojedinačnih THM tokom vremena. To znači da proces transformacije POM zaostalih u vodi nije završen i da duže vreme kontaktom takve vode i hlora omogućava stalno povećanje sadržaja hloroforma, BDHM, DBHM i bromoforma. Sadržaj trihalometana u hlorisanoj vodi povećava se tokom vremena za 35-120 $\mu g/l$ u vodi nakon oba ispitivana tretmana.

Znatno viši sadržaj trihalometana (do 120 $\mu g/l$ nakon 48 h) u vodi nakon O_3/H_2O_2 i koagulacije sa $FeCl_3/PACl$, u skladu je sa većom vrednošću potencijala formiranja trihalometana u ovom tretmanu (188 $\mu g/l$, tabela 38), u odnosu na tretman predozonizacijom i koagulacijom (PFTHM = 158 $\mu g/l$). Može se zaključiti da je detektovani sadržaj THM u vodi uslovljen ne samo vremenom proteklim od momenta hlorisanja i uslovima prethodno primenjenog tretmana, već i prirodom u vodi prisutnih POM. Generalno gledano, voda nakon I faze ispitivanih tretmana u toku 24 h od hlorisanja zadovoljava kriterijume kvaliteta propisane za vodu za piće (*Sl. list SRJ, 42/98*), ne samo sa aspekta sadržaja organskih materija ($PB \leq 8,0$ mg $KMnO_4/l$), već i sadržaja trihalometana (72,1-87,9 $\mu g/l$).

Rezultati nakon druge faze obrade ukazuju na to da koagulacija sa $FeCl_3/PACl$, uz predhodnu oksidaciju sa O_3/H_2O_2 , u odnosu na I fazu tretmana, omogućava postizanje nešto nižih koncentracija ukupnih THM (55,1 $\mu g/l$ nakon 24 h i 69,3 $\mu g/l$ nakon 48 h). Ove koncentracije se međutim, ne razlikuju značajno od koncentracija izmerenih u vodi nakon II faze obrade u tretmanu koji obuhvata predozonizaciju i koagulaciju (64,2 $\mu g/l$ nakon 24 h i 77,1 $\mu g/l$ nakon 48 h). Slične vrednosti sadržaja ukupnih THM posledica su toga, što se u oba ispitivana tretmana kao drugi stepen obrade vode primenjuje isti tretman - filtracija na GAU Norit Row 0,8 Supra.

Značajno je uočiti da kvalitet vode, nakon drugog stepena obrade u ispitivanim tretmanima zadovoljava kriterijume kvaliteta vode za piće (*Sl. list SRJ 42/98*), sa aspekta sadržaja THM (<100 $\mu g/l$).

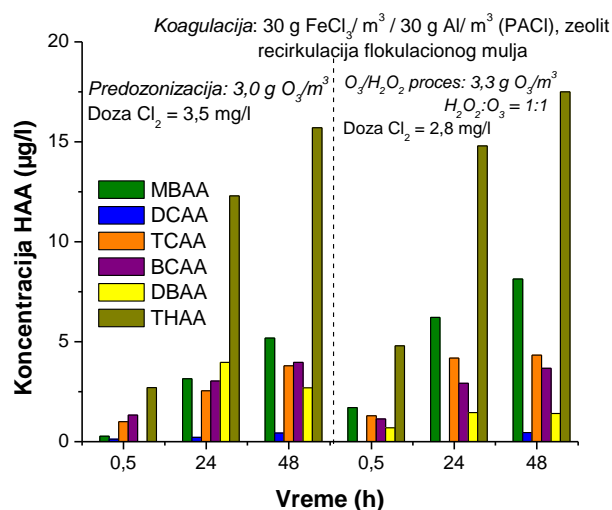
U svim ispitivanim uzorcima vode nakon I faze obrade dominantno je formiran hloroform, a nakon toga bromdihlormetan, dibromhlormetan i bromoform.

Na osnovu vrednosti predstavljenih na slici 83 može se uočiti da se u vodi nakon prvog i II faze obrade, za ispitivane tretmane, dominantno formira hloroform, a zatim dibromhlormetan, za razliku od I faze obrade, gde je nakon hloroforma dominantno formiran bromdihlormetan.

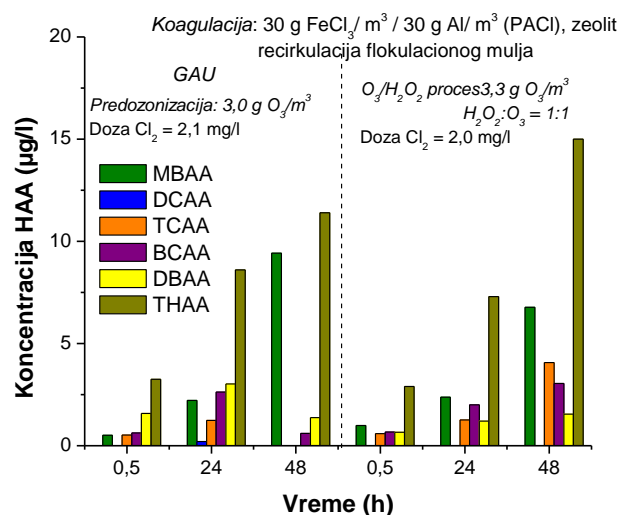
Sadržaj hloroforma u vodi nakon II faze obrade opada u odnosu na sadržaj u vodi nakon I faze obrade, za ispitivane tehnologije. Međutim, kada se uporede rezultati dobijeni nakon I i II faze obrade vode, može se uočiti da se sadržaj bromovanih trihalometana nakon filtracije na GAU povećava. Ovakvi rezultati ukazuju na to da se karakter u vodi zaostalih POM nakon I faze obrade, njenim prolaskom kroz GAU filter menja. To se može objasniti pretpostavkom da tokom biotretmana usled smanjenja sadržaja organskih materija procesima

adsorpcije i/ili biosorpcije, raste udeo bromidnih jona u odnosu na ukupan sadržaj POM, što u procesu hlorisanja rezultuje većim prinosom bromovanih jedinjenja. Na veći sadržaj bromovanih dezinfekcionih nusproizvoda, nastalih nakon hlorisanja vode obrađene ozonizacijom i biološkom filtracijom, ukazuju i drugi autori (*Shukairy i sar., 1995; Agbaba, 2005*).

Na slikama 84 i 85 predstavljene su koncentracije ukupnih i pojedinačnih halosirćetnih kiselina u hlorisanoj vodi nakon prve i druge faze obrade, u zavisnosti od vremena i primenjenog tretmana.



Slika 84. Promena koncentracije monohlorsirćetne, monobromsirćetne, dihlorsirćetne, trihlorsirćetne, bromhlorsirćetne i dibromsirćetne kiseline sa vremenom u zavisnosti od uslova tretmana nakon prvog stepena obrade



Slika 85. Promena koncentracije monohlorsirćetne, monobromsirćetne, dihlorsirćetne, trihlorsirćetne, bromhlorsirćetne i dibromsirćetne kiseline sa vremenom u zavisnosti od uslova tretmana nakon drugog stepena obrade

Sadržaj ukupnih halosirćetnih kiselina u vodi I faze obrade nakon hlorisanja povećava se tokom vremena, što je u skladu sa literaturom (Nikolaou i sar., 2004b). U vodi je nakon prve faze tretmana koji obuhvata predozonizaciju (tretman 26) u prvih 24 h formirano 12,3 µg/l ukupnih HAA, dok je nakon 48 h koncentracija porasla na 15,7 µg/l. Primena I faze tretmana koji obuhvata O₃/H₂O₂ proces i koagulaciju sa FeCl₃/PACl (tretman 36) postiže se sličan rezultat, pri čemu je sadržaj ukupnih HAA u vodi nakon 24 h iznosio je 14,8 µg/l, dok je nakon 48 h koncentracija opala na 17,5 µg/l.

Rezultati predstavljeni na slici 84 pokazuju da u vodi, nakon prve faze obrade, za ispitivane tretmane u simuliranim uslovima dezinfekcije dominantno nastaju bromovane halosirćetne kiseline, među kojima u najvećoj meri nastaje monobromsirćetna kiselina (do 8,10 µg/l u vodi nakon tretmanu koji obuhvata koagulaciju uz O₃/H₂O₂ kao predtretman, tokom 48 h). Od hlorovanih halosirćetnih kiselina dominantno je formirana TCAA, dok MCAA i DCAA nisu detektovane. Ovim se potvrđuju rezultati dobijeni za vrednosti PFHAA u ispitivanim tretmanima nakon I faze, koji ukazuju na to da se prekursori hlorovanih HAA dobro uklanjaju primenjenim procesima, što ostavlja prostor za formiranje bromovanih HAA (Chowdhury i sar., 2009). Treba naglasiti da se primenom I faze obrade u ispitivanim tretmanima dobija voda čiji kvalitet sa aspekta sadržaja DCAA, zadovoljava kriterijume kvaliteta vode za piće (Sl. list SRJ 42/98), prema kojem je maksimalno dozvoljene koncentracije za ovo jedinjenje 50 µg/l.

Nakon II faze obrade koncentracija HAA je, takođe u stalnom porastu u oba ispitivana tretmana. Voda je nakon II faze obrade imala nizak sadržaj ukupnih halosirćetnih kiselina, koji je nakon reakcionog vremena od 48 h iznosio 11,4 µg/l i 15,0 µg/l, respektivno. Dobijeni rezultati ukazuju na to da ispitivani tretmani pokazuju sličnu efikasnost u uklanjanju prekursora HAA iz podzemne vode u II fazi obrade, što je u skladu sa dobijenim rezultatima za sadržaj THM (tabela 66).

Posmatrajući rezultate merenja sadržaja pojedinačnih halosirćetnih kiselina u vodi nakon II faze obrade za ispitivane tretmane (slika 85), može se zaključiti da u svim uzorcima vode dominira MBAA, osim u slučaju koagulacije sa FeCl₃/PACl uz predozonizaciju (nakon 0,5 i 24 h) kada je dominantna bila DBAA. Sadržaj ove dve kiseline, kao i BCAA povećava se u vodi nakon II faze obrade, u odnosu na njihov sadržaj u vodi nakon I faze obrade, što je u skladu sa rezultatima dobijenim za bromovane trihalometane.

Promena sadržaja hlorovanih halosirćetnih kiselina ima potpuno drugačiji trend u odnosu na bromovane predstavnike ove grupe. MCAA i DCAA nisu detektovane u uzorcima vode ni nakon II faze obrade. Izmerena količina TCAA u vodi nakon II faze obrade niža je za 6 do >99% u odnosu na sadržaj izmeren u vodi nakon I faze obrade.

Ako se uzme u obzir da se koncentracija dihlorsirćetne kiseline, čija je maksimalno dozvoljena koncentracija u vode za piće regulisana (Sl. SRJ 42/98), u vodi nakon GAU filtracije dodatno smanjila, može se zaključiti da voda dobijena, nakon ispitivanih tehnologija, ima zadovoljavajući kvalitet sa stanovišta sadržaja halosirćetnih kiselina.

Simulacijom procesa dezinfekcije utvrđeno je da voda dobijena nakon ispitivanih tretmana, koji obuhvataju predtretman ozonom ili O₃/H₂O₂, koagulaciju sa FeCl₃/PACl i GAU filtraciju, ima zadovoljavajući kvalitet sa aspekta sadržaja trihalometana i halosirćetnih kiselina, čije su maksimalno dozvoljene koncentracije u vodi za piće regulisane, što potvrđuje rezultate dobijene praćenjem opštih parametara (poglavlje 6.3.1 i 6.4.1). Iako sa povećanjem vremena reakcije sa hlorom sadržaj THM i HAA u vodi, nakon II faze obrade u ispitivanim tretmanima, raste, čak i nakon 48 h, izmerene koncentracije ovih jedinjenja (sadržaj THM je 69,7-77,4 µg/l; koncentracija DCAA je < MDL) daleko su niže od maksimalno dozvoljenih koncentracija za vodu za piće. Razlike u količini i vrsti formiranih

pojedinačnih THM i HAA, posledica su različitog delovanja primenjenih oksidacionih predtretmana (ozon i O_3/H_2O_2) u ovim tretmanima.

6.7. PREDVIĐANJE SADRŽAJA TRIHALOMETANA I HALOSIRĆETNIH KISELINA U VODI PRIMENOM EMPIRIJSKIH MODELA

Određivanje kinetike formiranja oksidacionih nusproizvoda hlora (trihalometana i halosirćetnih kiselina), može poslužiti kao pogodan metod za sticanje detaljnijeg uvida u strukturu POM, kao prekursorsora ovih jedinjenja. S obzirom da postoji veći broj faktora koji utiču na formiranje THM i HAA (*Rodriguez i sar., 2000*) obično se kroz ovakav tip eksperimenata, pored vremena trajanja reakcije između hlora i POM, variraju i drugi relevantni parametri (doza hlora, pH vrednost, temperatura, sadržaj Br^- , vreme trajanja reakcije i dr.).

Sa druge strane, podaci prikupljeni tokom praćenja uticaja različitih faktora na formiranje THM i HAA, omogućavaju njihovu primenu u razvijanju empirijskih modela za predviđanje sadržaja ovih jedinjenja iz poznatih vrednosti drugih parametara (DOC, UV_{254} apsorbanacija, doza hlora, pH vrednost, temperatura, vreme trajanja reakcije, sadržaj Br^- i dr.).

6.7.1. Predviđanje sadržaja trihalometana u vodi primenom empirijskih modela

U cilju odabira pogodnog empirijskog modela za predviđanje sadržaja trihalometana u vodi izvedeni su eksperimenti u kontrolisanim laboratorijskim uslovima na podzemnoj vodi sa teritorije srednjeg Banata. Tokom eksperimenta praćena je kinetika formiranja THM (hloroform, BDHM, DBHM, bromoform) u vremenskom periodu od 168 h (7 dana). Merena je promena sadržaja THM pri sledećim reakcionim vremenima: 0; 0,17; 0,33; 0,67; 1,33; 2; 4; 24; 48; 96 i 168 h. Hlorisanje vode vršeno je pri dozama od 30 mg Cl_2/l i 40 mg Cl_2/l . Ovako visoke doze hlora odabrane su na osnovu poznavanja potrebe za hlorom sirove vode sa teritorije srednjeg Banata, koja iznosi 20 mg Cl_2/l , kako bi se obezbedila dovoljna količina hlora za reakciju sa POM u toku 168 h. Primenjene doze hlora predstavljaju za 50% i 100% veće doze od stvarne potrebe vode za hlorom, što je u skladu sa literaturom (*Gallard i von Gunten, 2002*). Pored vremena i doze hlora, varirana je i pH vrednost u opsegu pH karakterističnih za vodu za piće: 6,5, 7,0, 7,5, 8,0, 8,5. U sirovoj vodi detektovana je niska koncentracija Br^- jona ($0,06 \pm 0,01$ mg/l), pa vrednost ovog parametra nije varirana tokom eksperimenta. Svi eksperimenti vršeni su na temperaturi od 22°C. Merene vrednosti ukupnih THM pri ovom eksperimentu za sve ispitivane uslove, date su u Prilogu II, tabela II-1.

Dobijeni rezultati (Prilog II, tabela II-1) poređeni su sa modelima prikazanim u tabeli 67, koje su razvili *Amy i sar. (1987)* za potrebe USEPA (jednačina 24), kao i *Uyak i sar. (2007)* (jednačina 26). Ovi modeli odabrani su zbog svoje sveobuhvatnosti, jer uzimaju u obzir vrednosti DOC i UV_{254} apsorbanacije, za razliku od drugih modela koji obuvataju samo jedan od ovih parametara (tabela 15). Kako navode *Nikolaou i sar. (2004a)* i *Uyak i sar. (2007)*, osobine u vodi prisutnih POM (odnos hidrofilne i hidrofobne frakcije, aromatičnost i dr.), koje su okarakterisane vrednostima UV_{254} apsorbanacije i SUVA, imaju značajan uticaj na formiranje THM i HAA.

Pored poređenja sa već postojećim modelom, eksperimentalni podaci (Prilogu II, tabela II-1) poslužili su da se izvrši određivanje zavisnosti koncentracije formiranih THM od parametara kvaliteta ispitivane vode i uslova hlorisanja, primenom statističke obrade

podataka koja omogućava izvođenje multiple regresione analize. Nakon linearizacije logaritmovanjem dobijena je zavisnost 28 (tabela 67).

Tabela 67. Jednačine za predviđanje koncentracije THM u sirovoj vodi

Jednačina	Model	Literatura
24	$TTHM^* = 0,0031(DOC \cdot UVA)^{0,440}(Cl_2)^{0,409}(t)^{0,265}(T)^{1,06}(pH-2,6)^{0,715}(Br^-+1)^{0,036}$ $AMW = 105(UVA)^{-0,089}(Br^-+1)^{0,48}$	<i>Amy i sar., 1987</i>
26	$TTHM = 10^{-0,038} \cdot (Cl_2)^{0,654} \cdot (pH)^{1,322} \cdot (t)^{0,174} \cdot (SUVA)^{0,712}$	<i>Uyak i sar., 2007</i>
28	$TTHM = 20,08(DOC \cdot UVA)^{-0,333}(Cl_2)^{-0,035}(t)^{0,290}(pH)^{1,23}$	

TTHM* – koncentracija ukupnih trihalometana (μmol/l); TTHM – koncentracija ukupnih trihalometana (μg/l); DOC – rastvoreni organski ugljenik (mg/l); UVA – apsorbanacija UV zračenja na 254 nm; SUVA – specifična UV apsorbanacija (l mg⁻¹m⁻¹); Cl₂ – doza hlora (mg/l); t – reakciono vreme (h); T – temperatura (°C); Br⁻ – koncentracija bromidnog jona (mg/l); AMW – prividna molekulska težina (eng. *apparent molecular weight*) (μg/μmol)

Kako bi se utvrdila mogućnost ispitivanih modela da predvide sadržaj THM u vodi na osnovu poznatih vrednosti DOC, UV₂₅₄ apsorbanacije, SUVA, pH, t, T, izmereni sadržaj THM poređen je sa vrednostima predviđenim na osnovu jednačina 24, 26 i 28 (slika 86), primenom koeficijenta korelacije (r²) i nagiba prave linearne korelacije (jednačina 29), u skladu sa literaturom (*Hong i sar., 2007; Uyak i sar., 2007*):

$$y = a + bx \quad (29)$$

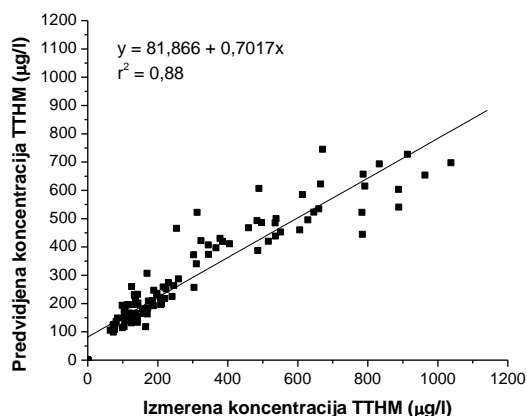
Gde su: y – predviđena koncentracija ukupnih trihalometana (μg/l); x – izmerena koncentracija ukupnih trihalometana (μg/l); a – odsečak; b – nagib prave linearne korelacije.

Slaganje predviđenih vrednosti za sadržaj THM, na osnovu modela i izmerenih koncentracija, nakon hlorisanja vode, poređeno je na osnovu kriterijuma preporučenih od strane *Yoon i sar. (2004)*. Prema ovim autorima idealno slaganje predviđenih koncentracija THM primenom empirijskih modela, sa izmerenim koncentracijama ovih jedinjenja, postiže se kada su vrednosti koeficijenta korelacije i nagiba prave linearne korelacije jednake 1, a vrednost odsečka jednaka 0.

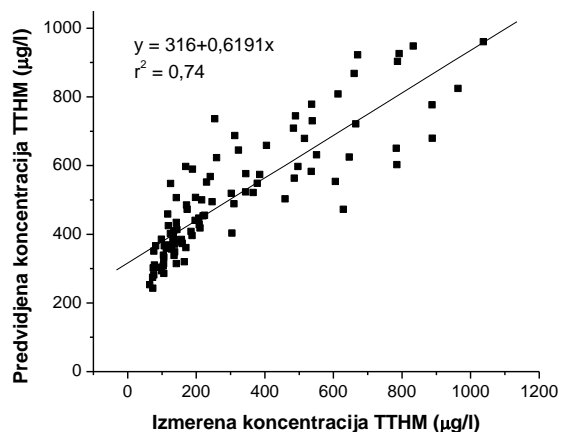
Na osnovu rezultata predstavljenih na slici 86a može se uočiti da se primenom USEPA modela (jednačina 24) (*Amy, 1987*) dobija visok stepen korelacije (r² = 0,88) za izmerene i koncentracije ukupnih THM računski dobijene primenom modela. Međutim, niska vrednost nagiba prave linearne korelacije (b = 0,7017) za ovaj model ukazuje na to da bi se njegovom primenom dobile koncentracije THM koje su manje od realno izmerenih. Niska vrednost koeficijenta korelacije (r² = 0,74) koji je dobijen poređenjem izmerenih vrednosti THM sa računski dobijenim na osnovu modela iz jednačine 26 (*Uyak i sar., 2007*), ukazuje na to da se ovaj model ne može primeniti za predviđanje koncentracije THM koja će se formirati hlorisanjem ispitivane podzemne vode. Ovo potvrđuje i niska vrednosti nagiba prave dobijene linearnom regresijom podataka (b = 0,6191).

Koeficijent korelacije (r² = 0,91) prave dobijene poređenjem izmerenih i računski dobijenih vrednosti na osnovu jednačine 28 (slika 86c), kao i vrednost nagiba ove prave (b = 0,8654) veoma su visoki i pokazuju da će predviđene koncentracije THM na osnovu ove jednačine biti približnije realnim koncentracijama THM. Na neophodnost razvijanja empirijskog modela iz surogat parametara (DOC, UV₂₅₄ apsorbanacija, doza hlora, pH vrednost, vreme trajanja reakcije) karakterističnih za ispitivanu vodu, zbog veće pouzdanosti, ukazuju i drugi autori (*Rodriguez i sar., 2000; Sohn i sar., 2004*). Razlog za to jeste što vrednosti DOC i UV₂₅₄ apsorbanacije ipak ne mogu u potpunosti dati sliku o funkcionalnim

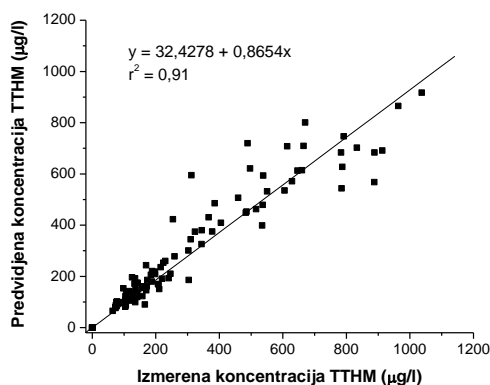
grupama koje su specifične za svaku POM, a mogu dovesti ili do povećanja ili do inhibicije formiranja THM u reakciji POM i hlora (*Galapate i sar., 1999*).



(a)



(b)



(c)

Slika 86. Poređenje izmerenih i predviđenih vrednosti ukupnih THM u sirovoj vodi, na osnovu jednačina (a) 24, (b) 26 i (c) 28

Kao što je već ranije navedeno, empirijski modeli mogu poslužiti za predviđanje sadržaja dezinfekcionih nusproizvoda u realnim sistemima, na osnovu poznavanja drugih parametara čije je merenje jednostavnije i manje vremenski zahtevno (DOC, UV_{254} apsorbanacija, doza hlora, pH vrednost, vreme trajanja reakcije). Zbog toga je izvršeno poređenje rezultata dobijenih u procesu simulacije dezinfekcije koagulisane vode (tabela 65, poglavlje 6.6.2.) sa računski dobijenim koncentracijama THM primenom jednačina 24, 26 i 28 (tabela 68).

Tabela 68. Poređenje izmerenih i predviđenih koncentracija ukupnih THM u koagulisanoj vodi, na osnovu jednačina 24, 26 i 28, primenom linearne korelacije (a - odsečak, b – nagib prave i r^2 – koeficijent korelacije)

Jednačina	a	b	r^2
24	4,97	0,4800	0,34
26	7,89	0,1703	0,59
28	-216,7	17,73	0,95

Poređenjem izmerenih koncentracija ukupnih THM u koagulisanoj vodi nakon dezinfekcije hlorom (tabela 65) sa vrednostima dobijenim računskim putem iz jednačina 24, 26 i 28, može se uočiti da se njihovom primenom ne mogu predvideti realne koncentracije

THM koje se formiraju hlorisanjem ispitivane koagulisane vode. Naime, koeficijent korelacije za USEPA model (*Amy i sar., 1987*) za sirovu vodu (jednačina 24) i model koji razvili *Uyak i sar. (2007)* (jednačina 26) u slučaju koagulisane vode je veoma nizak ($r^2 = 0,34$ i $0,59$, respektivno), a nagibi prave linearne korelacije ($b = 0,4800$ i $0,1703$, respektivno) daleko su ispod 1, što ukazuje da bi se primenom ovih modela dobile koncentracije ukupnih THM, koje bi bile znatno niže od realnih.

Ako se jednačina 28, koja je razvijena za sirovu vodu, na osnovu vrednosti surogat parametara ispitivane vode, primeni na hlorisanu koagulisanu vodu, dobija se prilično visok koeficijent korelacije ($r^2 = 0,91$). Međutim, vrednost nagiba prave linearne korelacije koji je oko 18 puta veća od 1, ukazuje na to da bi se primenom ove jednačine za predviđanje koncentracije THM, dobile vrednosti koje bi bile za više od 10 puta veće od onih koje bi se realno formirale u koagulisanoj vodi nakon hlorisanja. Nemogućnost primene modela razvijenih za sirovu vodu, za predviđanje koncentracije THM u koagulisanoj vodi, nakon hlorisanja, najverovatnije su posledica promena u strukturi POM, kao prekursora THM do kojih dolazi primenom ovih procesa, a koje se ne mogu u potpunosti opisati promenama vrednosti DOC i UV_{254} apsorbcije.

Jasno je da se za simuliranje koncentracije ukupnih THM u hlorisanoj koagulisanoj vodi moraju primeniti modeli nastali merenjem surogat parametara (DOC, UV_{254} apsorbcija, doza hlora, pH vrednost, vreme trajanja reakcije) u vodi nakon koagulacije. U tu svrhu ispitane su mogućnosti primene još jednog USEPA modela (jednačina 30, *USEPA 1998*) i linearne multiple regresije dobijene korelacijom vrednosti DOC, UV_{254} apsorbcija, doze hlora, pH vrednosti, vremena trajanja reakcije za ispitivanu koagulisanu vodu (jednačina 31). Navedene jednačine prikazane su u tabeli 69.

Tabela 69. Jednačine za predviđanje koncentracije THM u koagulisanoj vodi

Jednačina	Model	Literatura
30	$TTHM = 23,9(DOC \cdot UVA)^{0,403}(Cl_2)^{0,22}(Br^-)^{0,141}(t)^{0,264}$	<i>USEPA, 1998</i>
31	$TTHM = 20,9(DOC \cdot UVA)^{-0,318}(t)^{0,188}$	

TTHM – koncentracija ukupnih trihalometana ($\mu\text{g/l}$); DOC – rastvoreni organski ugljenik (mg/l); UVA – apsorbcija UV zračenja na 254 nm; Cl_2 – doza hlora (mg/l); t – reakciono vreme (h); Br^- – koncentracija bromidnog jona (mg/l);

Rezultati upoređivanja izmerene koncentracije THM u hlorisanoj koagulisanoj vodi (tabela 65) i koncentracija dobijenih na osnovu ovih jednačina predstavljene su u tabeli 70.

Tabela 70. Poređenje izmerenih i predviđenih koncentracija ukupnih THM u koagulisanoj vodi, na osnovu jednačina 30 i 31, primenom linearne korelacije (a - odsečak, b – nagib prave i r^2 – koeficijent korelacije)

Jednačina	a	b	r^2
30	8,544	0,2122	0,28
31	8,096	0,8826	0,94

Linearna korelacija izmerenih i koncentracija THM predviđenih na osnovu modela iz jednačine 30 (tabela 69) ukazuje na to da se model USEPA-e, razvijen za koagulisanu vodu, ne može primeniti za simuliranje koncentracije ukupnih THM nastalih u koagulisanoj vodi sa teritorije srednjeg Banata, nakon hlorisanja. Primena ovog modela davala bi lažno niske vrednosti u odnosu na realno formiranu količinu ukupnih THM, što se može zaključiti na osnovu vrednosti nagiba prave ($b = 0,2122$), kao i niske vrednosti koeficijenta korelacije između izmerenih i predviđenih koncentracija THM ($r^2 = 0,28$).

Koeficijent korelacije ($r^2 = 0,94$) i nagib prave linearne korelacije ($b = 0,8826$), dobijen poređenjem izmerenih i predviđenih koncentracija primenom jednačine 31, ukazuju na to da se ova zavisnost, dobijena na osnovu parametara kvaliteta ispitivane koagulisane vode, može pouzdano primeniti za predviđanje sadržaja THM u hlorisanoj koagulisanoj vodi. Međutim, nedostatak dobijene zavisnosti jeste što u obzir uzima samo deo parametara (DOC, UV_{254} apsorbnaciju i reakciono vreme) relevantan za kvalitet vode i formiranje THM, dok koncentracija doziranog hlora i pH vrednost nisu obuhvaćeni.

Tokom istraživanja je na pilot postrojenju nakon I faze obrade vode (oksidacioni predtretman, koagulacija, flokulacija, taloženje i filtracija na peščano-antracitnom filtru) vršena i filtracija na GAU filtrima (faza II). U dve tehnološke linije nakon svake faze procesa vršena je simulacija dezinfekcije (*poglavlje 6.6.2*). S obzirom da je tehnološka linija zaokružena tek primenom obe faze u tretmana, izvršeno upoređivanje izmerenih koncentracija ukupnih THM u hlorisanoj vodi nakon GAU filtracije (tabela 66) sa predviđenim rezultatima na osnovu jednačina 24 (*Amy i sar., 1987*), 26 (*Uyak i sar., 2007*) i 28. Dobijeni rezultati predstavljeni su u tabeli 71.

Tabela 71. Poređenje izmerenih i predviđenih koncentracija ukupnih THM u koagulisanoj vodi, na osnovu jednačina 24, 26 i 28, primenom linearne korelacije (a- odsečak, b – nagib prave i r^2 – koeficijent korelacije)

Jednačina	a	b	r^2
24	1,927	0,1987	0,94
26	1,340	0,0312	0,29
28	253,0	47,698	0,95

Dobijeni rezultati ukazali su na to da se kao i u slučaju koagulisane vode, opšti empirijski modeli za sirovu vodu ne mogu primeniti za predviđanje realne koncentracije ukupnih THM u hlorisanoj vodi nakon GAU filtera. Linearnom korelacijom izmerene koncentracije ukupnih THM i koncentracija dobijenih primenom jednačina 30 i 28 dobijeni su visoki koeficijenti korelacije ($r^2 = 0,94$ i $0,95$, respektivno), dok je model koji su razvili *Uyak i sar. (2007)* dao veoma nizak koeficijent korelacije ($r^2 = 0,29$) sa izmerenim vrednostima THM. Kao i u slučaju simulacije dezinfekcije koagulisane vode, nagibi ovih pravih pokazuju da bi se primenom USEPA i modela koji su razvili *Uyak i sar. (2007)* dobile koncentracije koje su oko 5-10 puta niže, dok bi primenom jednačine 28, predviđene koncentracija ukupnih THM bile za oko 100 puta veće, od realno izmerenih koncentracija THM (tabela 66).

Zbog toga je izvršena statistička analiza iz podataka dobijenih merenjem surogat parametara nakon hlorisanja vode nakon GAU filtracije, pri čemu je dobijena zavisnost prikazana jednačinom 32.

$$TTHM = 3905(DOC \cdot UVA)^{1,04} (t)^{0,341} \quad (32)$$

Gde su: TTHM – koncentracija ukupnih trihalometana ($\mu\text{g/l}$); DOC – rastvoreni organski ugljenik (mg/l); UVA – apsorbnacija UV zračenja na 254 nm; t – reakciono vreme (h).

Poređenjem izmerenih i predviđenih koncentracija THM, na osnovu jednačine 32, primenom linearne regresije, dobijen je visok koeficijent korelacije ($r^2 = 0,83$) i nagib prave linearne korelacije ($b = 0,9382$). Može se pretpostaviti da zavisnost dobijena na osnovu opštih parametara, koji karakterišu vodu nakon GAU filtracije, i vremena kontakta, može uspešno da se primeni za predviđanje koncentracije ukupnih THM koje će se formirati u ovoj vodi nakon dezinfekcije. Ovi rezultati potvrđuju ranija zapažanja i literaturne navode

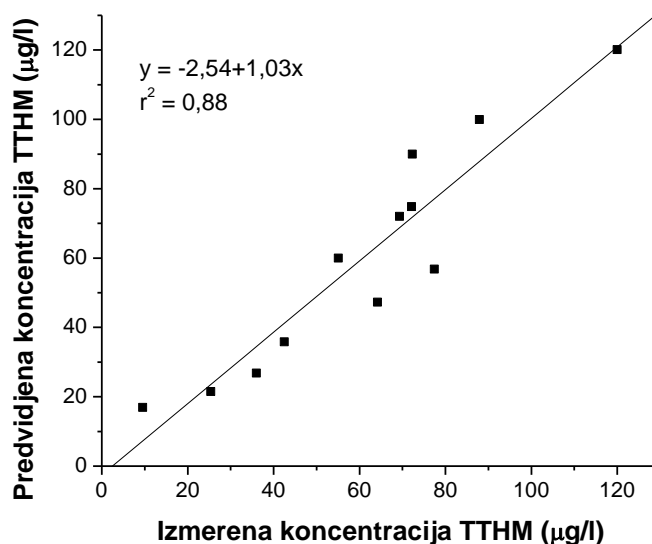
(Rodriguez i sar., 2000; Sohn i sar, 2004) da je za svaki proces kroz koji voda prolazi u tretmanu neophodno napraviti poseban model za predviđanje koncentracije THM. Međutim, kao i kod zavisnosti dobijene za koagulisanu vodu (jednačina 31), nedostatak jednačine 36 jeste što u obzir uzima samo deo parametara (DOC, UV_{254} apsorbnaciju i reakciono vreme) relevantan za kvalitet vode i formiranje THM, dok koncentracija doziranog hlora i pH vrednost nisu obuhvaćeni.

Uzimajući u obzir da je svaka faza tretmana vode (I faza – aeracija, oksidacioni predtretman, koagulacija, flokulacija, sedimentacija i filtracija na peščanim i peščano/antracitnim filtrima i II faza - ozon/GAU filtracija), na pilot postrojenju doprinela određenim promenama u strukturi prekursora THM, razvijena je sveobuhvatna empirijska zavisnost na osnovu parametara kvaliteta vode (DOC, UV_{254} apsorbnacija, pH) dobijene nakon obe faze tretmana, kao i doze hlora i vremena trajanja reakcije. Primenom multiple regresione analize dobijena je jednačina 33.

$$TTHM = 3,06 \cdot 10^{-7} (\text{DOC} \cdot \text{UVA})^{0,711} (\text{Cl}_2)^{-3,23} (t)^{0,265} (\text{pH})^{12,1} \quad (33)$$

Gde je: TTHM – koncentracija ukupnih trihalometana ($\mu\text{g/l}$); DOC – rastvoreni organski ugljenik (mg/l); UVA – apsorbnacija UV zračenja na 254 nm; Cl_2 – doza hlora (mg/l); t – reakciono vreme (h).

Poređenje predviđenih koncentracija THM na osnovu jednačine 33 i izmerenih koncentracija ovih jedinjenja u tretiranoj vodi (tabela 65 i 66), primenom linearne regresije, predstavljeno na slici 87.



Slika 87. Poređenje izmerenih i predviđenih koncentracija ukupnih THM u tretiranoj vodi, na osnovu jednačine 33

Vrednost koeficijenta korelacije ($r^2 = 0,88$) i nagib prave ($b = 1,03$), koji su dobijeni korelacijom predviđenih koncentracija THM, na osnovu jednačine 33 i izmerenih koncentracija ovih jedinjenja u tretiranoj vodi nakon I i II faze tretmana na pilot postrojenju (tabela 65 i 66), ukazuju na to da se zavisnost predstavljena ovom jednačinom pouzdano može primeniti za predviđanje sadržaja THM u tretiranoj vodi. Prednost ove empirijske zavisnosti, u odnosu na zavisnosti predstavljene jednačinama 31 i 32, jeste što uzima u obzir

sve relevantne parametre kvaliteta vode (DOC, UV₂₅₄ apsorbanciju, pH), kao i uslove hlorisanja (doza hlora i reakciono vreme).

6.7.2. Predviđanje sadržaja halosirćetnih kiselina u vodi primenom empirijskih modela

Priprema uzoraka i analiza vode na sadržaj halosirćetnih kiselina, vremenski je veoma zahtevna procedura, koja zahteva rad visokokvalifikovanog osoblja. Primena empirijskih modela za procenu sadržaja halosirćetnih kiselina u hlorisanoj vodi, može znatno pojednostaviti rad na postrojenju za tretman vode za piće, uz istovremenu finansijsku i vremensku uštedu (*Rodriguez i sar., 2000*).

Kao i kod trihalometana (*poglavlje 6.7.1*), u cilju razvijanja odgovarajuće empirijske zavisnosti za predviđanje sadržaja halosirćetnih kiselina u vodi, izvedeni su eksperimenti u kontrolisanim laboratorijskim uslovima na sirovoj podzemnoj vodi sa teritorije srednjeg Banata. Tokom eksperimenta praćena je kinetika formiranja šest HAA (MCAA, MBAA, DCAA, TCAA, BCAA, DBAA) u vremenskom periodu od 168 h (7 dana) i merena je promena sadržaja HAA pri sledećim reakcionim vremenima: 0; 0,17; 0,33; 0,67; 1,33; 2; 4; 24; 48; 96 i 168 h. Hlorisanje vode vršeno je pri dozama od 30 mg Cl₂/l i 40 mg Cl₂/l. Pored vremena i doze hlora, varirana je i pH vrednost u opsegu pH karakterističnih za vodu za piće: 6,5, 7,0, 7,5, 8,0, 8,5. Kao i kod trihalometana, pri razvijanju modela nisu uzete u obzir promene u sadržaju bromida, kao ni promene temperature. Merene vrednosti ukupnih HAA pri ovom eksperimentu prikazane su u Prilogu II, tabela II-2.

Dobijeni rezultati poređeni su sa modelima, predstavljenim u tabeli 72, koje su razvili *Amy i sar. (1998)* za potrebe USEPA (jednačina 25) i *Uyak i sar. (2007)* (jednačina 27). Ovi modeli odabrani su zbog toga što uzimaju u obzir vrednosti DOC i UV₂₅₄ apsorbancije, za razliku od drugih modela koji obuvataju samo jedan od ovih parametara (tabela 15).

Na osnovu dobijenih vrednosti za surogat parametre (DOC, UV₂₅₄) pri variranju uslova reakcije (pH, t, doza Cl₂), statističkom obradom podataka dobijena je zavisnost specifična za ispitivanu sirovu vodu (jednačina 34).

Tabela 72. Jednačine za predviđanje koncentracije HAA u sirovoj vodi

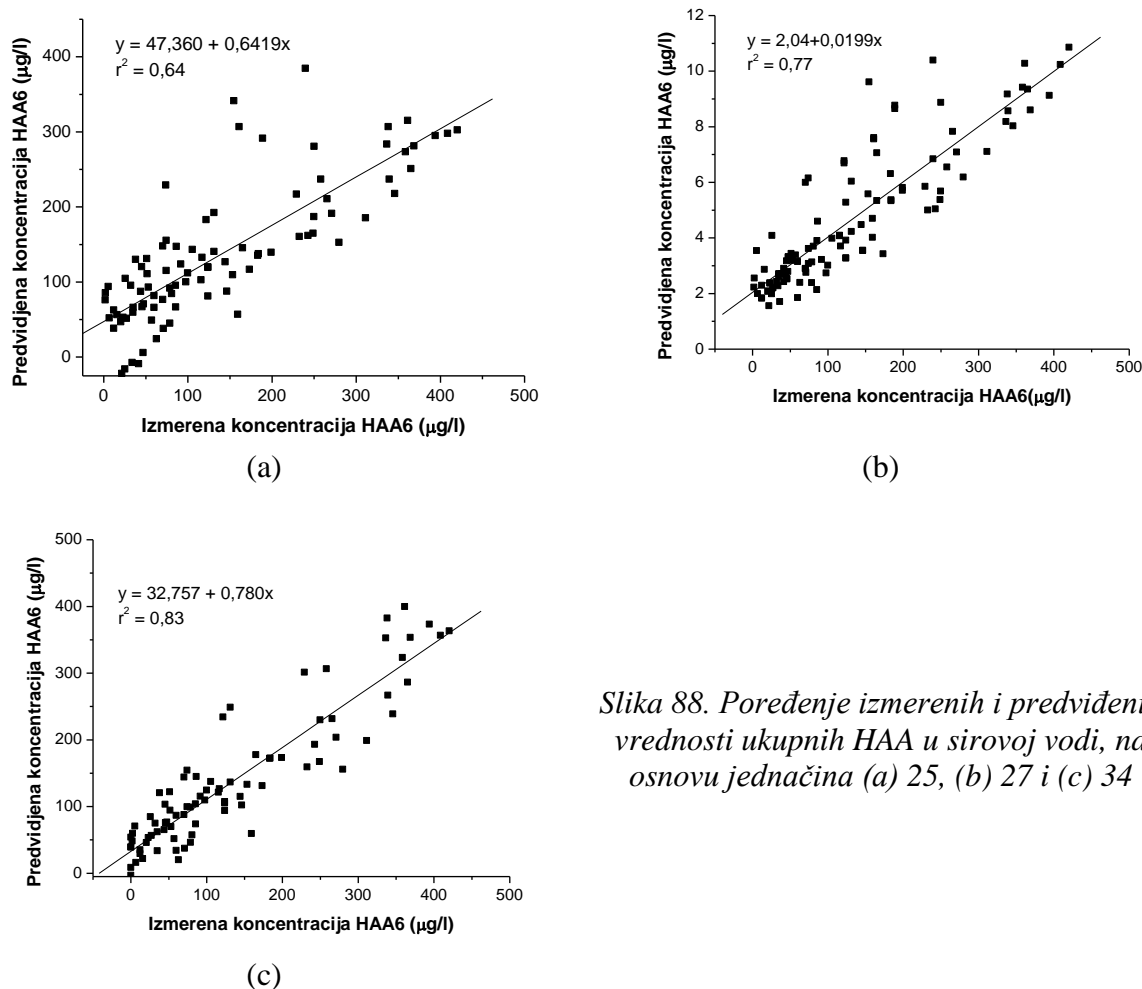
Jednačina	Model	Literatura
25	$HAA_6 = 101,2(DOC * UVA)^{0,452} (Cl_2)^{0,194} (Br^-)^{-0,0698} (T)^{0,346} (pH)^{-0,623} (t)^{0,180}$	<i>USEPA, 1998</i>
27	$HAA_6 = 10^{0,874} * (Cl_2)^{0,351} * (pH)^{-1,248} * (t)^{0,172} * (SUVA)^{-0,469}$	<i>Uyak i sar., 2007</i>
34	$HAA_6 = 1115 - 93,1(DOC * UVA) - 6,29(Cl_2) + 1,42(t) - 70,8(pH)$	

HAA₆ – koncentracija ukupnih halosirćetnih kiselina (µg/l); DOC – rastvoreni organski ugljenik (mg/l); UVA – apsorbancija UV zračenja na 254 nm; Cl₂ – doza hlora (mg/l); t – reakciono vreme (h); T – temperatura (°C); Br⁻ – koncentracija bromidnog jona (mg/l)

Na slici 88a predstavljeno je poređenje izmerenih koncentracija ukupnih HAA u sirovoj vodi nakon hlorisanja (Prilogu II, tabela II-2) i vrednosti dobijenih primenom modela iz jednačine 25 (*USEPA, 1998*).

Kao i u slučaju modela za THM (jednačine 24 i 26, slika 86) koji su predviđali manje koncentracije THM u odnosu na realno izmerene hlorisanoj vodi sa teritorije srednjeg Banata, nagibi prave linearne korelacije (b = 0,6419 i 0,0199) na slici 88a i b pokazuju da bi predviđene koncentracije ukupnih HAA primenom modela iz jednačina 25 i 27, takođe bile niže od realno izmerenih.

Slaganje predviđenih koncentracija HAA dobijenih računskim putem na osnovu jednačine 34, sa realno izmerenim vrednostima u hlorisanoj vodi podzemnoj vodi (tabela II-2, Prilog II) provereno je, kao i u ranijim slučajevima, primenom linearne regresione analize (slika 88c). Visoka vrednost koeficijenta korelacije ($r^2 = 0,83$) i nagib prave ($b = 0,780$), koji je blizu vrednosti 1, ukazuju na dobro slaganje ovih rezultata. Može se pretpostaviti da bi se model razvijen iz poznatih vrednosti surogat parametara mogao pouzdano primenjivati za predviđanje koncentracije HAA u sirovoj vodi, što je u skladu sa rezultatima dobijenim za THM.



Slika 88. Poređenje izmerenih i predviđenih vrednosti ukupnih HAA u sirovoj vodi, na osnovu jednačina (a) 25, (b) 27 i (c) 34

S obzirom da je ispitivana podzemna voda, na pilot postrojenju, prolazila kroz tretman koji je u I fazi obuhvatao primenu aeracije, oksidacionog predtretmana (ozon ili O_3/H_2O_2), koagulaciju, flokulaciju, sedimentaciju i peščano/antracitnu filtraciju, neophodno je bilo ispitati mogućnost primene jednačina 25, 27 i 34 za predviđanje sadržaja HAA u koagulisanj vodi nakon dezinfekcije hlorom (tabela 73).

Tabela 73. Poređenje izmerenih i predviđenih koncentracija ukupnih HAA u koagulisanj vodi, na osnovu jednačina 25, 27 i 34, primenom linearne korelacije (a - odsečak, b – nagib prave i r^2 – koeficijent korelacije)

Jednačina	a	b	r^2
25	26,494	2,647	0,44
27	0,980	0,115	0,85
34	552,7	4,6771	0,90

Kako se pokazalo pri poređenju izmerenih sa predviđenim koncentracija HAA, primena jednačina 25 i 34, imala bi za posledicu pogrešnu procenu realne koncentracije HAA u hlorisanoj koagulisanjoj vodi i dobile bi se vrednosti koje su nekoliko desetina puta veće od realno izmerenih, dok bi primena jednačine 27 dala oko 6 puta manje vrednosti u odnosu na izmerene koncentracije HAA. Takođe, linearnom regresijom izmerenih i predviđenih vrednosti, zapaža se da nema korelacije između koncentracije HAA dobijene primenom USEPA modela (jednačina 25) sa izmerenim vrednostima u koagulisanjoj vodi ($r^2 = 0,44$). Empirijska zavisnost razvijena u laboratorijskim uslovima na sirovoj vodi (jednačina 34) ima visok stepen korelacije ($r^2 = 0,90$), ali je nagib prave linearne korelacije ($b = 4,6771$) daleko od vrednosti 1 koja bi ukazivala na pogodnost modela za predviđanje sadržaja HAA u koagulisanjoj vodi nakon hlorisanja. Na nemogućnost primene modela razvijenih na osnovu podataka za sirovu vodu ukazuju i drugi autori (*Sohn i sar., 2004*), što je verovatno posledica strukturnih promena u prekursorskom materijalu HAA, do kojih dolazi tokom različitih procesa u tretmanu, a što, kao što ukazuju *Galapate i sar. (1999)* nije moguće u potpunosti okarakterisati vrednostima DOC i UV_{254} apsorbanције.

Jednačina 35 (tabela 74) predstavlja empirijski model koji je razvio *Amy* sa saradnicima (1998) za potrebe USEPA-e, za predviđanje koncentracije ukupnih HAA u koagulisanjoj vodi, dok je jednačinom 36 predstavljena zavisnost dobijena na osnovu podataka dobijenih u simuliranim uslovima dezinfekcije vode nakon I faze *tretmana 26 i 36* (poglavlje 6.6.2.).

Tabela 74. Jednačine za predviđanje koncentracije HAA u koagulisanjoj vodi

Jednačina	Model	Literatura
35	$HAA_6 = 30,7(DOC * UVA)^{0,302} (Cl_2)^{0,541} (Br^-)^{-0,012} (t)^{0,161}$	<i>USEPA, 1998</i>
36	$HAA_6 = 2,14(DOC * UVA)^{-0,318} (t)^{0,337}$	

HAA₆ – koncentracija ukupnih halosirćetnih kiselina (μg/l); DOC – rastvoreni organski ugljenik (mg/l); UVA – apsorbancija UV zračenja na 254 nm; Cl₂ – doza hlora (mg/l); t – reakciono vreme (h); T – temperatura (°C); Br⁻ – koncentracija bromidnog jona (mg/l)

Linearna korelacija izmerenih koncentracija HAA i predviđenih vrednosti na osnovu USEPA modela (tabela 75) pokazuje slabu zavisnost ($r^2 = 0,48$), a nagib prave ($b = 1,803$) ukazuje na to da bi se ovim modelom dobile koncentracije HAA koje su nekoliko puta veće od realnih.

Tabela 75. Poređenje izmerenih i predviđenih koncentracija ukupnih HAA u koagulisanjoj vodi, na osnovu jednačina 35 i 36, primenom linearne korelacije (a - odsečak, b – nagib prave i r^2 – koeficijent korelacije)

Jednačina	a	b	r^2
35	21,392	1,8034	0,48
36	-0,4558	1,0400	0,97

Kao što je i očekivano, empirijska zavisnost (jednačina 36) dobijena iz podataka merenih u koagulisanjoj vodi, uz odgovarajuću dozu hlora (2,8-3,5 mg Cl₂/l) i vreme reakcije (0,5-48 h), dala je najbolje rezultate u predviđanju koncentracije HAA, u odnosu na realno izmerene koncentracije u vodi (slika 96b). Na osnovu visokog stepena korelacije ($r^2 = 0,97$) i nagiba prave ($b = 1,0400$) koji je sličan vrednosti 1, može se pretpostaviti da bi se ova zavisnost mogla primeniti za predviđanje koncentracije HAA u hlorisanoj koagulisanjoj vodi,

i potvrđuju ranija zapažanja da je najbolje za svaki tip vode napraviti poseban model kojim bi se uzelo u obzir sve njene specifičnosti.

Pri ispitivanju mogućnosti primene modela za sirovu vodu predstavljenih jednačinama 25, 27 i 34 za predviđanje koncentracije HAA u hlorisanoj vodi nakon II faze tretmana na pilot postrojenju (ozon/GAU) utvrđeno je da se u ovom slučaju USEPA model može veoma uspešno primeniti (tabela 76).

Tabela 76. Poređenje izmerenih i predviđenih koncentracija ukupnih HAA u koaguliranoj vodi, na osnovu jednačina 25, 27 i 34, primenom linearne korelacije (a - odsečak, b – nagib prave i r^2 – koeficijent korelacije)

Jednačina	a	b	r^2
25	6,693	0,9931	0,84
27	3,420	0,3553	0,35
34	142,6	8,2146	0,12

Na to ukazuju visok koeficijent korelacije ($r^2 = 0,84$) između izmerenih vrednosti u hlorisanoj vodi nakon II faze ispitivanih tretmana (tabela 66) i koncentracija HAA predviđenih modelom, uz nagib prave linearne korelacije $b = 0,9931$. Nasuprot tome, primenom modela (jednačina 27) koji su razvili *Uyak i sar. (2007)*, kao i zavisnosti (jednačina 34) dobijene na osnovu podataka iz laboratorijskih merenja (Prilog II, tabela II-2) za sirovu vodu sa teritorije srednjeg Banata, dobile bi se koncentracije HAA koje su ili znatno niže ili znatno više od realno izmerenih, što ukazuje da ove jednačine nisu odgovarajuće za predviđanje koncentracija HAA u hlorisanoj vodi nakon GAU filtera.

Kao i u predhodnim slučajevima, pored već postojećeg USEPA modela (jednačina 25) koji zadovoljava kriterijume i omogućava pouzdano predviđanje koncentracije HAA u hlorisanoj vodi nakon GAU filtera, primenom multiple regresione metode dobijena je empirijska zavisnost (jednačina 37) na osnovu poznavanja izmerenih vrednosti DOC, UV_{254} apsorpcije i pH vrednosti za vodu nakon *tretmana 26 i 36*, uz uzimanje u obzir primenjene doze hlora (2,0-2,1 mg Cl_2/l) i kontaktnog vremena (0,5-48 h).

$$HAA_6 = 3,60(DOC \cdot UVA)^{-0,05}(t)^{0,293} \quad (37)$$

Gde su: HAA₆ – koncentracija ukupnih halosirćetnih kiselina ($\mu g/l$); DOC – rastvoreni organski ugljenik (mg/l); UVA – apsorpcija UV zračenja na 254 nm; t – reakciono vreme (h)

Na slici 89 predstavljeno je poređenje izmerenih i predviđenih koncentracija HAA u hlorisanoj vodi nakon GAU filtracije prema jednačini 37.

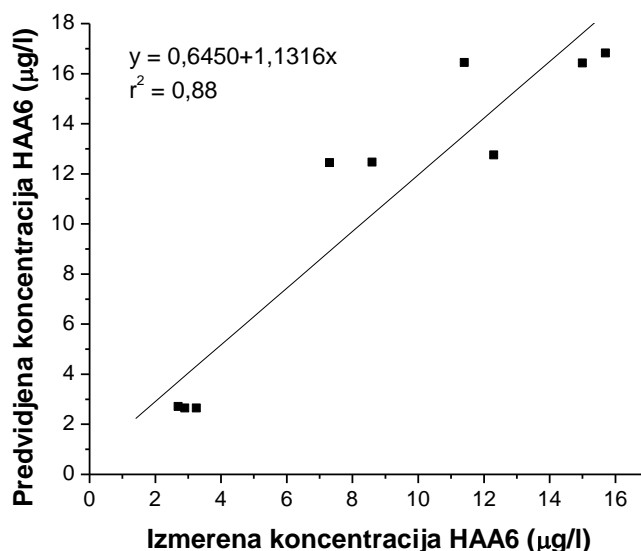
Kao što je očekivano na osnovu ranijih rezultata za THM i HAA, model razvijen iz podataka specifičnih za vodu nakon GAU filtracije, pokazao je visok stepen slaganja predviđenih koncentracija HAA sa realno izmerenim koncentracijama predstavljenim u tabeli 66 ($r^2 = 0,85$, nagib prave linearne korelacije $b = 0,7747$).

Kao i kod THM, i za predviđanje sadržaja HAA u vodi nakon primenjenih tretmana na pilot postrojenju, razvijena je sveobuhvatna empirijska zavisnost na osnovu parametara kvaliteta vode (DOC, UV_{254} apsorpcija, pH) dobijene nakon I i II faze tretmana, kao i doze hlora i vremena trajanja reakcije. Primenom multiple regresione analize dobijena je jednačina 38.

$$HAA_6 = 8,84 \cdot 10^9 (DOC \cdot UVA)^{-0,164} (Cl_2)^{0,71} (t)^{0,40} (pH)^{-10,4} \quad (38)$$

Gde je: HAA6 – koncentracija ukupnih halosirćetnih kiselina ($\mu\text{g/l}$); DOC – rastvoreni organski ugljenik (mg/l); UVA – apsorbancija UV zračenja na 254 nm; Cl_2 – doza hlora (mg/l); t – reakciono vreme (h).

Poređenje predviđenih koncentracija HAA na osnovu jednačine 38 i izmerenih koncentracija ovih jedinjenja u tretiranoj vodi (tabela 65 i 66), primenom linearne regresije, predstavljeno na slici 89.



Slika 89. Poređenje izmerenih i predviđenih koncentracija ukupnih HAA u tretiranoj vodi, na osnovu jednačine 38

Vrednost koeficijenta korelacije ($r^2 = 0,88$) i nagiba prave ($b = 0,1316$) koji su dobijeni korelacijom predviđenih koncentracija HAA na osnovu jednačine 38 i izmerenih koncentracija ovih jedinjenja u tretiranoj vodi nakon I i II faze tretmana na pilot postrojenju (tabela 65 i 66), ukazuju na to da se zavisnost predstavljena ovom jednačinom može primeniti za predviđanje sadržaja HAA u tretiranoj vodi. Ova empirijska zavisnost, uzima u obzir sve relevantne parametre kvaliteta vode (DOC, UV_{254} apsorbanciju, pH), kao i uslove hlorisanja (doza hlora i reakciono vreme).

Na osnovu svih izloženih rezultata može se zaključiti da se primenom empirijskih modela, na osnovu poznavanja karakteristika vode i uslova hlorisanja mogu predvideti koncentracije dezinfekcionih nusproizvoda hlora (trihalometana i halosirćetnih kiselina). S obzirom da nije bilo moguće primenjivati model koji je ranije ustanovljen (npr. USEPA modeli) razvijene su empirijske zavisnosti iz podataka dostupnih na postrojenju za tretman vode za piće. Mogućnost njihove primene potvrđena je poređenjem realno izmerenih i predviđenih koncentracija dezinfekcionih nusproizvoda.

Može se zaključiti da se dobijene empirijske zavisnosti mogu primenjivati za predviđanje koncentracije THM i HAA u tretiranoj vodi nakon tretmana ispitivanih na pilot postrojenju. Da bi se mogle primeniti za druge vrste vode i drugačije dizajnirane tetmane, neophodno je izvršiti validaciju primenom nezavisnog seta podataka.

7. ZAKLJUČAK

U radu su predstavljene rezultati ispitivanja uticaja ozona, ozon/vodonik-peroksida (O_3/H_2O_2) i hipohlorita na promenu sadržaja prirodnih organskih materija i oksidacionih nusproizvoda u vodi nakon koagulacije, flokulacije i adsorpcije. Za ispitivanja je odabrana podzemna voda sa teritorije srednjeg Banata, sa dubine od 40-80 m i 100-150 m.

Istraživanja su tekla u dva pravca i obuhvatala su ispitivanja u laboratorijskim uslovima i na poluindustrijskom istraživačkom (pilot) postrojenju (I faza: aeracija, oksidacioni predtretman, koagulacija, flokulacija, sedimentacija i filtracija na peščano/antracitnim filtrima; II faza: ozonizacija i GAU filtracija):

- U laboratorijskim uslovima, izvršen je odabir koagulanata i optimizacija procesa koagulacije i flokulacije. Pri tome su ispitane dve vrste koagulanata: gvožđe(III)-hlorid i polialuminijum-hlorid (PACl) pri dozama od 0,1-2,0 mmol/l, odnosno 18-300 mg $FeCl_3/l$ i 3-50 mg Al/l (PACl). Takođe, ispitan je proces koagulacije primenom kombinacije navedenih koagulanata, pri čemu su dve doze PACl (20 mg Al/l i 30 mg Al/l) kombinovana sa različitim dozama $FeCl_3$ (3-30 mg $FeCl_3/l$).
- Efekat procesa koagulacije i flokulacije na sadržaj prirodnih organskih materija, arsena, u laboratorijskim uslovima i na pilot postrojenju, ispitan je primenom gvožđe(III)-hlorida, pri dozi od 200 g $FeCl_3/m^3$ i $FeCl_3/PACl$, pri dozama 30 g $FeCl_3/m^3$ / 30 g Al/m^3 (PACl).
- Ispitivanje uticaja oksidacije ozonom na sadržaj POM u koagulisanoj vodi vršeno je, na pilot postrojenju, pri dozama u opsegu od 0,1-0,9 mg O_3/mg DOC i dozama koagulanata od 100-200 g $FeCl_3/m^3$ i 30 g $FeCl_3/m^3$ / 30 g Al/m^3 (PACl).
- Efekat O_3/H_2O_2 procesa na sadržaj POM ispitan je pri sledećim dozama: 0,2 - 0,5 mg O_3/mg DOC ($H_2O_2:O_3 = 1:1; 1:2; 2:1$), uz koagulaciju sa 200 g $FeCl_3/l$, odnosno, 20-30 g $FeCl_3/m^3$ / 20-30 g Al/m^3 (PACl).
- Efikasnost sistema ozon/GAU na promenu sadržaja POM i prekursora oksidacionih nusproizvoda, zaostalih u vodi nakon koagulacije, flokulacije, sedimentacije i filtracije, vršeno je poređenjem dve vrste GAU: K-81/B i Norit Row 0,8 Supra.
- Ispitivanje uticaja hipohlorita na sadržaj trihalometana i halosirćetnih kiselina u tertiranoj vodi vršeno je u laboratorijskim uslovima simulacijom procesa dezinfekcije, hlorisanjem vode nakon I i II faze odabranih tretmana na pilot postrojenju.

Praćenje promena sadržaja POM pre i nakon pojedinih procesa u tretmanu vode za piće vršena su određivanjem vrednosti DOC, UV_{254} apsorbcije, SUVA, PB, PFTHM, PFHAA i sadržaja aldehida.

Analiza hemijskih karakteristika podzemne vode pokazuje da voda sadrži visok nivo POM na osnovu srednje vrednosti za DOC ($9,27 \pm 0,92$ mg C/l), PB ($37,7 \pm 0,60$ mg $KMnO_4/l$) i UV_{254} apsorbcije ($0,497 \pm 0,015$ cm^{-1}). Na osnovu srednje SUVA vrednosti ($5,36 \pm 0,49$ l $mg^{-1} m^{-1}$) i karakterizacije POM frakcionisanjem, utvrđeno je da su u sirovoj podzemnoj vodi zastupljene POM pretežno hidrofobnog karaktera, visokih molekulskih masa (14% huminskih kiselina i 68% fulvinskih kiselina, od ukupne vrednosti DOC). Hidrofilna frakcija sadrži: hidrofilnu kiselu frakciju (12%) i hidrofilnu nekiselu frakciju (6%).

Hidrofobna struktura POM prisutnih u sirovoj vodi uzrokuje visoke vrednosti PFTHM (555 ± 128 $\mu\text{g/l}$) i PFHAA ($245 \pm 54,9$ $\mu\text{g/l}$). Dominantno jedinjenje iz grupe THM koje se formira hlorisanjem sirove podzemne vode jeste hloroform (90%), dok su dominantne HAA, monobromsirićetna kiselina i trihlorsirićetna kiselina (92%). Sadržaj aldehida kretao se u širokom opsegu sa srednjom vrednošću od $21,2 \pm 28,7$ $\mu\text{g/l}$, pri čemu su detektovani samo formaldehid i acetaldehid.

Ispitivanu podzemnu vodu karakteriše visoka koncentraciju arsena ($51,7 \pm 16,4$ $\mu\text{g/l}$), i to 42% As(V), 35% As(III) i 23%, organski vezani As, kao i visoka srednja vrednost ukupnog alkaliteta (745 ± 12 mg CaCO_3/l). Sadržaj bromida u vodi iznosi $0,06 \pm 0,01$ $\mu\text{g/l}$.

Poređenjem **procesa koagulacije i flokulacije** primenom FeCl_3 i $\text{FeCl}_3/\text{PACl}$ utvrđeno je da oni ispoljavaju različitu efikasnost uklanjanja POM i prekursora oksidacionih nusproizvoda. U procesu koagulacije, FeCl_3 (200 g FeCl_3/m^3) i $\text{FeCl}_3/\text{PACl}$ (30 g FeCl_3/m^3 / 30 g Al/m^3), omogućili su smanjenje sadržaja POM izraženih preko vrednosti DOC za 51-54%, u odnosu na sirovu vodu. $\text{FeCl}_3/\text{PACl}$ se, međutim pokazao kao efikasniji u smanjenju vrednosti PB, UV_{254} apsorbanције i SUVA vrednosti u odnosu na sirovu vodu (za 71%, 88% i 74%, respektivno), u odnosu na FeCl_3 (smanjenje PB, UV_{254} apsorbancije i SUVA za 48%, 61% i 21%, respektivno). Na osnovu vrednosti SUVA i sadržaja pojedinih frakcija POM u koaguliranoj vodi, utvrđeno je da FeCl_3 i $\text{FeCl}_3/\text{PACl}$ pokazuju različit uticaj na hidrofobnu i hidrofilnu frakciju POM. U vodi nakon koagulacije sa FeCl_3 zaostaju POM hidrofobnog karaktera ($\text{SUVA} = 5,12$ l m^{-1} mg^{-1}), dok se POM u vodi koaguliranoj sa $\text{FeCl}_3/\text{PACl}$, mogu okarakterisati kao hidrofilne ($\text{SUVA} = 1,70$ l m^{-1} mg^{-1}). FeCl_3 i $\text{FeCl}_3/\text{PACl}$ omogućavaju potpuno uklanjanje frakcije huminskih kiselina iz vode. Međutim, nakon koagulacije sa FeCl_3 61% ukupnih POM u vodi čini frakcija hidrofobnih fulvinskih kiselina, a 39% hidrofilna frakcija POM. Nasuprot tome, pri koagulaciji sa $\text{FeCl}_3/\text{PACl}$, frakcija fulvinskih kiselina čini 47% od ukupnih POM, dok je sadržaj hidrofilne frakcije veći i iznosi 53%.

Oba koagulant, pri navedenim dozama, omogućavaju smanjenje PFTHM za oko 55%, u odnosu na sirovu vodu. Međutim, koagulacija sa $\text{FeCl}_3/\text{PACl}$ pokazala je bolju efikasnost u smanjenju PFHAA (za 47%, u odnosu na sirovu vodu), u odnosu na smanjenje od 31%, koje se postiže primenom FeCl_3 . Proces koagulacije sa 200 g FeCl_3/m^3 i $\text{FeCl}_3/\text{PACl}$ (30 g FeCl_3/m^3 / 30 g Al/m^3 (PACl)) omogućavaju sličan stepen uklanjanja aldehida iz vode (za 48-55%, u odnosu na sirovu vodu).

Utvrđeno je da je pri istoj dozi ($2,0$ mmol/l) FeCl_3 znatno efikasniji u uklanjanju arsena (smanjenje za 90%, u odnosu na sirovu vodu), u odnosu na PACl (smanjenje za 55%, u odnosu na sadržaj u sirovoj vodi). FeCl_3 u kombinaciji koagulanata doprinosi povećanju efikasnosti PACl u smanjenju koncentracije As. Koagulacija sa 200 g FeCl_3/m^3 i $\text{FeCl}_3/\text{PACl}$ (30 g FeCl_3/m^3 / 30 g Al/m^3 (PACl)) omogućila je smanjenje sadržaja arsena u vodi za preko 95%, u odnosu na sirovu vodu. Koncentracije As u koaguliranoj vodi bile su niže od 10 $\mu\text{g/l}$.

Kako bi se ispitala mogućnost primene ozona i $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ u predtretmanu na efikasnost procesa koagulacije i flokulacije, prvo je izvršeno ispitivanje njihovog uticaja na sadržaj i karakteristike POM. Nakon toga su upoređeni efekti kombinovanih tretmana koji su obuhvatali primenu oksidacioni predtretman (ozon ili $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$) i koagulaciju sa FeCl_3 i $\text{FeCl}_3/\text{PACl}$

Ispitivanjem uticaju **ozona i $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ procesa** na sadržaj POM i prekursora oksidacionih nusporizvoda, utvrđeno je da oba oksidaciona sredstva omogućavaju smanjenje DOC vrednosti za svega 2-11%, dok je maksimalno smanjenje vrednosti PB 19%, u odnosu na sirovu vodu. Poređenjem vrednosti UV_{254} apsorbancije i SUVA u sirovoj i vodi nakon oksidacije (C/C_0 (UV_{254}) = $0,89$ - $1,36$; C/C_0 (SUVA) = $0,91$ - $1,47$), utvrđeno je da pri nižim dozama ozona ($<0,4$ mg O_3/mg DOC) i $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ ($<0,3$ mg O_3/mg DOC) dolazi uglavnom do

povećanja sadržaja hidrofobnih aromatičnih struktura koje apsorbiraju UV zračenje na 254 nm. Sa povećanjem doze ozona i OH radikala, dolazi do dalje oksidacije hidrofobne frakcije i povećanja udela hidrofilne frakcije POM, što uzrokuje smanjenje UV_{254} apsorbancije za 12-45% i SUVA vrednosti za 16-43%, u odnosu na sirovu vodu.

Na osnovu poređenja vrednosti PFTHM i PFHAA u vodi nakon oksidacije i u sirovju vodi ($C/C_0 \approx 1,0$), utvrđeno je da se pri ispitivanim dozama oksidanasa razlaganje postojećeg i formiranje novog prekursorskog materijala uglavnom odvija u isto vreme. Koncentracije formaldehida, acetaldehida, glioksala i metilglioksala se povećavaju pri oksidaciji ozonom i O_3/H_2O_2 , u odnosu na sirovu vodu. Koncentracije ukupnih aldehida u vodi nakon predozonizacije i O_3/H_2O_2 kreću se u opsegu od 17,8-60,8 $\mu\text{g/l}$ i 10,2-56,0 $\mu\text{g/l}$, respektivno.

Poređenjem kombinovanih tretmana koji obuhvataju **oksidacioni predtretman i koagulaciju**, utvrđeno je da efikasnost koagulacije sa $FeCl_3$ i $FeCl_3/PACl$ u smanjenju vrednosti DOC, PB, UV_{254} , SUVA, PFTHM i aldehida, uglavnom zavisi od mehanizma delovanja samih koagulanata, dok ozon i O_3/H_2O_2 proces doprinose smanjenju vrednosti ovih parametara kroz oksidaciju i izdvajanje lako isparljivih komponenti iz vode stripingom gasa. Sa aspekta promene sadržaja prekursora HAA, ozon i O_3/H_2O_2 proces omogućavaju povećanje efikasnosti procesa koagulacije sa $FeCl_3$ i $FeCl_3/PACl$, u odnosu na sam proces koagulacije.

Kada se uzmu u obzir vrednosti za sve ispitivane parametre, kao i primenjenije doze oksidacionih sredstava i koagulanata, najbolji rezultati u uklanjanju POM i prekursora oksidacionih nusproizvoda postižu se primenom sledećih tretmana:

- oksidacioni predtretman (3,0 g O_3/m^3 (0,2 mg O_3/mg DOC)), koagulacija (30 g $FeCl_3/m^3$ i $PACl$ (30 g Al/m^3)) uz recirkulaciju flokulacionog mulja i adsorpciju na zeolitu, flokulacija, sedimentacija, filtracija na peščano/antracitnom filteru, (*smanjenje DOC za 54%, $PB = 7,75$ mg $KMnO_4/l$; smanjenje UV_{254} apsorbanciju i SUVA za 95% i 90% respektivno; PFTHM = 158 $\mu\text{g/l}$, PFHAA = 33,0 $\mu\text{g/l}$; sadržaj aldehida 17,9 $\mu\text{g/l}$).*
- oksidacioni predtretman (3,3 g O_3/m^3 (0,4 mg O_3/mg DOC); $H_2O_2 : O_3 = 1:1$), koagulacija (30 g $FeCl_3/m^3$ i $PACl$ (30 g Al/m^3)) uz recirkulaciju flokulacionog mulja i adsorpciju na zeolitu, flokulacija, sedimentacija i filtracija na peščano/antracitnom filteru (*smanjenje DOC za 55%, $PB = 7,70$ mg $KMnO_4/l$; smanjenje UV_{254} apsorbanciju i SUVA za 97% i 92% respektivno; PFTHM = 188 $\mu\text{g/l}$, PFHAA = 53,8 $\mu\text{g/l}$; sadržaj aldehida 16,7 $\mu\text{g/l}$).*

Ispitivanje efikasnosti uklanjanja POM iz vode primenom **ozonizacije i GAU filtracije**, utvrđeno je da je efikasnost sistema O_3/GAU Norit Row 0,8 Supra daleko veća od efikasnosti O_3/GAU K-81/B. Obradom oko 20000 BV na GAU K-81/B je uklonjeno 108 g organske materije/kg uglja, dok je na GAU Norit Row 0,8 Supra uklonjeno 263 g/kg uglja.

I u pogledu smanjenja sadržaja specifičnih organskih materija GAU Norit Row 0,8 Supra je ispoljio veći afinitet ka ovim komponentama u odnosu na GAU K-81/B. Na ovom uglju adsorbovane količine aldehida i prekursora THM i HAA su za 1,7, 1,4 i 1,2 puta veće od adsorbovanih količina za ova jedinjenja na GAU K-81/B. Pri količini obrađene vode od oko 20000 BV, na GAU Norit Row 0,8 Supra uklonjeno je u proseku 28% aldehida, 38% PFTHM i 42% PFHAA. Pri istoj količini obrađene vode na GAU K-81/B uklonjeno je 24% PFTHM i 32% PFHAA, dok je u većini slučajeva sadržaj aldehida u vodi nakon GAU K-81/B, bio veći od njihovog sadržaja u predtretiranoj vodi.

U svim navednim procesima na pilot postrojenju promena PFTHM i PFHAA zavisi od promene potencijala formiranja dominantnih jedinjenja iz ovih grupa (hloroforma, odnosno monobromsircetne i trihlorsircetne kiseline). Uticaj promene potencijala formiranja bromdihlormetana, dibromhlormetana i bromoforma na PFTHM, kao i potencijala formiranja

monohlorsirćetne, dihlorsirćetne, bromhlorsirćetne i dibromsirćetne kiseline na PFHAA, je zanemarljiv.

Simulacijom **procesa dezinfekcije** utvrđeno je da nakon I faze obrade, u tretmanu koji obuhvata primenu predozonizacije i koagulacije sa $\text{FeCl}_3/\text{PACl}$, koagulirana voda ima zadovoljavajuću stabilnost u pogledu sadržaja THM, u odnosu na tretman koji obuhvata $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ proces. Sadržaj ukupnih HAA u vodi nakon I faze obrade, nakon hlorisanja, povećava se sa povećanjem reakcionog vremena: za tretman koji obuhvata primenu ozona koncentracija HAA raste od 2,7-15,7 $\mu\text{g/l}$, pri primeni $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ koncentracija ovih jedinjenja se povećava sa 4,80-17,5 $\mu\text{g/l}$. Hlorisanjem vode utvrđeno je da u vodi dobijenoj nakon II faze ispitivanih tretmana, koji obuhvataju predtretman ozonom ili $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$, koagulaciju sa $\text{FeCl}_3/\text{PACl}$ i GAU filtraciju, sa povećanjem vremena reakcije sa hlorom sadržaj THM i HAA raste (od 9,56-77,4 $\mu\text{g/l}$ i od 2,90-15,0 $\mu\text{g/l}$, respektivno). Razlike u količini i vrsti formiranih pojedinačnih THM i HAA, posledica su različitog delovanja primenjenih oksidacionih predtretmana (ozon i $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$) u ovim tretmanima. Simulacijom procesa dezinfekcije utvrđeno je da voda dobijena nakon II faze ispitivanih tretmana, ima zadovoljavajući kvalitet sa aspekta sadržaja THM i HAA (sadržaj THM je 69,7-77,4 $\mu\text{g/l}$; koncentracija DCAA je < MDL) čije su maksimalno dozvoljene koncentracije regulisane u vodi za piće (100 $\mu\text{g/l}$ za THM i 50 $\mu\text{g/l}$ za DCAA, *Sl.list SRJ*, 42/98).

Na osnovu statističke obrade podataka dobijenih hlorisanjem vode u laboratorijskim uslovima, razvijene su empirijske zavisnosti za predviđanje sadržaja THM i HAA u sirovoj i tretiranoj vodi, na osnovu poznavanja karakteristika vode i uslova hlorisanja. Mogućnost njihove primene potvrđena je poređenjem realno izmerenih i predviđenih koncentracija dezinfekcionih nusproizvoda. Empirijske zavisnosti dobijene statističkom obradom podataka iz laboratorijskih i pilot ispitivanja, mogu se primenjivati za predviđanje koncentracije THM i HAA u vodi nakon tretmana ispitivanih na pilot postrojenju.

Svi rezultati dobijeni u toku istraživanja ukazuju na neophodnost primene oksidacionih sredstava u tretmanu ispitivane podzemne vode. Zbog različitog mehanizma delovanja, neophodno je izvršiti odabir odgovarajuće vrste i doze oksidacionog sredstva, kao i koagulanta u tretmanu vode za piće, uzimajući u obzir karakteristika sirove vode i efikasnost koja se želi postići. Primena optimalnih doza ozona i $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ omogućava povećanje efikasnosti uklanjanja POM i prekursora oksidacionih nusproizvoda procesima koagulacije, flokulacije i adsorpcije. Odabirom odgovarajućih uslova tretmana postiže se da nakon hlorisanja u postupku dezinfekcije, voda zadovoljava kriterijume kvaliteta vode za piće, sa aspekta sadržaja dezinfekcionih nusproizvoda hlora, trihalometana i halosirćetnih kiselina.

8. LITERATURA

1. Abbt-Braun, G., Lankes, U. and Frimmel, F.H. (2004) Structural characterization of aquatic humic substances - the need for a multiple method approach. *Aquat. Sci.* **66**(2), 151-170.
2. Adin A., Katzhendlerv J., Alkaslassy D., Rav-Acha, C. (1991) Trihalomethane formation in chlorinated drinking water. A kinetic model. *Water Research*, **25**(7), 797-805.
3. Agbaba J. (2005) Efekti fizičko-hemijskih procesa pripreme vode za piće na sadržaj prirodnih organskih materija u podzemnoj vodi, *Doktorska disertacija*, PMF-Noví Sad.
4. Agbaba J., Ivančev-Tumbas I., Dalmacija B., Klačnja M. (2004) Formation of bz-products in the course of intermediate ozonation of groundwater pretreated with ozone and polyaluminium chloride, *Water Sci. Tech.* **49**(4), 63-68.
5. Aiken, G. R., McKnight, D. M., Thorn K. A. & Thurman, E.M. (1992) Isolation of hydrophilic organic acids from water using nonionic macroporous resins. *Organic Geochem.* **18**(4), 567-573.
6. Alsheyab M., Muños A.H. (2006) Reducing the formation of trihalomethanes (THMs) by ozone combined with hydrogen peroxide (H₂O₂/O₃) *Desalination*, **194**, 121-126.
7. Akter, K., Naidu, R. (2006) Chapter 3: *Arsenic speciation in the environment*, In: *Managing Arsenic in the Environment* (Eds.Naidu, R., Smith, E., Owens, G., Bhattacharya, P., Nadebaum, P.), CSIRO Publishing, Australia, Collingwood, 61-75.
8. Amy G., Chadik P.A., Chowdhury Z.K. (1987) Developing models for predicting trihalomethane formation potential and kinetics. *J Amer Water Works Assoc*, **79**(7):89-97.
9. Amy G., Siddiqui M., Ozekin K., Zhu H.W., Wang C. (1998) *Empirically based models for predicting chlorination and ozonation by-products: haloacetic acids, chloral hydrate, and bromate*, EPA Report CX 819579.
10. APHA - AWWA - WPCF (1998) Standard methods for the examination of water and wastewater, *American Public Health Association*, Washington.
11. Arai, H., Arai, M. and Sakumoto, A. (1986) Exhaustive degradation of humic acid in water by simultaneous application of radiation and ozone. *Wat. Res.* **20**(7), 885-891.
12. Barkács K, Bohuss I, Bukovszky A., Varga I, Zaray G. (2000) Comparison of polyelectrolytes applied in drinking water treatment, *Microchemical Journal*, **67**, 271-277.
13. Baskan, M. B., Pala, A. (2009) Determination of arsenic removal efficiency by ferric ions using response surface methodology. *Journal of Hazardous Materials*, **166**(2-3), 796-801.
14. Becker, W.C. (1995) Impact of ozonation on coagulation: model and natural water studies. Doctoral disertacion, *The Johns Hopkins University*, Baltimore, USA.
15. Beltran, F.J., Encinar, J.M., Alonso, M.A. (1998) Nitroaromatic hydrocarbon ozonation in water 2. Combined ozonation with hydrogen peroxide or UV radiation. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **37**, 32.
16. Beltran, J.B., Gonzalez, M., Acedo, B., Rivas, F.J. (2000) Kinetic modelling of aqueous atrazine ozonation processes in a continuous flow bubble contactor. *J. Hazardous Mater.*, **B80**, 189-206.

17. Baribeau, H., Krasner, S. W., Chinn, R., Singer, P. C. (2005). Impact of biomass on the stability of HAAs and THMs in a simulated distribution system. *J. Am. Water Works Assoc.* **97**(2), 69-81.
18. Bednar, A.J., Garbarino, J.R., Burkhardt, M.R., Ranville, J.F., Wildeman, T.R. (2004) Field and laboratory arsenic speciation methods and their application to natural-water analysis, *Water Research* **38**, 355-364.
19. Bilello L.J., Beaudet B.A. (1983) Evaluation of Activated Carbon by the Dynamic Minicolumn Adsorption Technique in McGuire and I.H. Suffet (eds), *Treatment of Water by Granular Activated Carbon*, Amer. Chem. Soc.
20. Boccelli D. L., Tryby M. E., Uber J. G., Summers R. S. (2003). A reactive species model for chlorine decay and THM formation under rechlorination conditions. *Water Research*, **37**, 2654-2666.
21. Bond, T., Goslan, E.H., Jefferson, B., Roddick, F., Fan, L. and Parsons, S.A. (2009) Chemical and biological oxidation of NOM surrogates and effect on HAA formation. *Wat. Res.* **43**(10), 2615- 2622.
22. Bull, R.J., Sanchez, I.M., Nelson, M.A., Larson, J.L. and Lansing, A.J. (1990) Liver tumor induction in B6C3F₁ mice by dichloroacetate and trichloroacetate. *Toxicology* **63**(3), 341-359.
23. Bull, R.J., Birnbaum L.S., Cantor K.P., Rose J.B., Bulterworth B.E., Pegram R. and Tuomisto, J. (1995) Water chlorination essential process or cancer hazardous? *Fundament. Appl. Toxicol.* **28**(2), 155-166.
24. Buxton, G.V., Greenstock, C.L., Helman, W.P., Ross, W.P. (1988) Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals in aqueous solution. *J. Phys. Chem. Ref. Data.* **17**(2), 512-525.
25. Camel, V. and Bermond, A. (1998) The use of ozone and associated oxidation processes in drinking water treatment. *Wat. Res.* **32**(11), 3208-3222.
26. Carey J.H. (1992) An introduction to AOP for destruction of organics in wastewater. *Water. Pollut. Res. J. Can.*, **27**, 1-21.
27. Carlson K.H., Amy G.L. (2001) Ozone and biofiltration optimization for multiple objectives. *Journal AWWA*, **93**(1), 88-98.
28. Carlson, G., Silverstein, J. (1997) Effect of Ozonation on Sorption of Natural Organic - Matter by Biofilm, *Water Research*, **31** (10), 2467-2478.
29. Carlson, K., Via, S., Bellamy, B., Carlson, M. (2000) Secondary effects of enhanced coagulation and softening. *J. Am. Water Works Assoc*, **92**(6), 63-75.
30. Chang E. E., Chao S., Chang P., Lee I. (1996) Effects of chlorination on THM formation in raw water. *Toxicol. Environ. Chem.* **56**, 211-225.
31. Chang C.-N., Ma Y.-S., Zing F.-F. (2002) Reducing the formation of disinfection by-products by pre-ozonation. *Chemosphere*, **46**, 21-30.
32. Charrois, J.W., Arend, M.W., Froese, K.L., Hrudey, S.E. (2004) Detecting N-nitrosamines in drinking water at nanogram per liter levels using ammonia positive chemical ionization, *Environ. Sci. Technol.* **38**, 4835-4841.
33. Chen, C., Zhang, X., He, W., Lu, W., Han, H. (2007) Comparison of seven kinds of drinking water treatment processes to enhance organic material removal: A pilot test. *Sci. Total Environ.*, **382**: 93-102.
34. Chiang, P.C., Chang, E.E., Liang, C.H. (2002) NOM characteristics and treatabilities of ozonation processes. *Chemosphere* **46**(6), 929-936.

35. Chowdhury, S., Champagne, P. and McLellan, P.J. (2009) Models for predicting disinfection byproduct (DBP) formation in drinking waters: A chronological review. *Sci. Total Environ.* **407**(14), 4189-4206.
36. Coleman, W. E., Munch, J. W., Ringhand, H. P., Kaylor, W. H. and Mitchell, D. E. (1992) Ozonation/post-chlorination of humic acid. A model for predicting drinking water disinfection by-products. *Ozone Science & Engineering* **14**, 51-69.
37. Crittenden J.C., Trussell R.R., Hand D.W., Howe K.J., Tchobanoglous G. (2005) *Water Treatment: Principles and Design*, 2nd ed., John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey.
38. Crittenden J.C., Berrigan J.K. i D.W. Hand (1986) Design of Rapid Small-Scale Adsorption Tests for a Constant Diffuzivity, *J. Water Pollution Control Fed.*, **58**, 49.
39. Croué, J.-P., Korschin, G.V. & Benjamin, M. (1999) *Characterisation of Natural Organic Matter in Drinking Water*. AWWARF Report No. 90780.
40. Crozes, G., White, P. & Marschall, M. (1995) Enhanced coagulation-its effect on iron removal and chemical costs. *J. Am. Wat. Wks Ass.* **87**(1), 78-89.
41. Dalmacija, B., Agbaba, J., Klačnja, M., Ivančev-Tumbas, I. and Petrović, O. (2002) Uloga "pilot" istraživanja u definisanju tehnologije pripreme vode koja sadrži prirodne organske materije u *Prirodne organske materije u vodi (urednici Dalmacija, B. i Ivančev-Tumbas, I.)*, PMF-Departman za hemiju, Novi Sad, 190-278.
42. Daniel, F.B., DeAngelo, A.B., Stober, J.A., Olson, G.R., Page, N.P. (1992) Hepatocarcinogenicity of chloral hydrate, 2-chlororacetaldehyde, and dichloroacetic acid in the male B6C3F1 mouse, *Fundam. Appl. Toxicol.* **19**, 159-168.
43. DeAngelo, A.B., Daniel, F.B., Most, B.M. and Olson, G.R. (1997) Failure of monochloroacetic acid and trichloroacetic acid administered in the drinking water to produce liver cancer in male Fischer 344 rats. *Toxicol. Environ. Health* **52**(5), 425-445.
44. Deborde M., von Gunten U. (2008) Reactions of chlorine with inorganic and organic compounds during water treatment – Kinetics and mechanisms: A critical review. *Water Research*, **42**(1-2), 13-51.
45. Dempsey, B.A. (1989) Reactions between fulvic acid and aluminium: effects on the coagulation process in *Aquatic humic substances - influence on fate and treatment of pollutants* (Suffet, I.H. and MacCarthy, P., Eds) *Adv. Chem. Ser. 219*, American Chemical Society, Washington, DC, USA, 409-424.
46. De Zuane J. (Ed.) (1997) *Handbook of drinking water quality*, 2nd ed., John Wiley i Sons, INC. Publication.
47. Directive 98/83/EC of 16 February 1998 on the quality of water intended for human consumption, Official Journal L 123,24.4.1998, 26-40.
48. Dodd, M.C., Vu, N.D., Ammann, A., Le, V.C., Kissner, R., Pham, H.V., Cao, T.H., von Gunten, U. (2006). Kinetics and mechanistic aspects of As(III) oxidation by aqueous chlorine, chloramines and ozone: relevance to drinking water treatment. *Environ.Sci. Technol.* **40**, 3285-3292.
49. Dowd, P. and von Sonntag, C. (1998) Reactions of ozone with ethene and its methyl- and chlorine-substituted derivatives in aqueous solution. *Environ. Sci. Technol.* **32**(8), 1112-1119.
50. Duarte A.A.L.S., Cardoso S.J.A., Alçada A.J. (2009) Emerging and Innovative Techniques for Arsenic Removal Applied to a Small Water Supply System. *Sustainability* **1**, 1288-1304.
51. Edwards, M. (1994) Chemistry of arsenic removal during coagulation and Fe-Mn oxidation. *Journal of American Water Works Association*, **86**(9), 64-78.

52. Edwards, M., Benjamin, M.M. (1992) Transformation of NOM by ozone and its effect on iron and aluminum solubility. *J. Am. Water Works Assoc.* **84**(6), 56-66.
53. Edzwald, J.K. (1993) Coagulation in drinking water treatment: particles, organics and coagulations. *Wat. Sci. Tech.*, **27**(11), 21-35.
54. Edzwald, J.K., Tobiasson, J.E. (1999) Enhanced coagulation: US requirements and a broader view. *Wat. Sci. Technol.* **40**(9), 63-70.
55. Egeberg, P.K. and Alberts, J.J. (2003) HPSEC as a preparative fractionation technique for studies of natural organic matter (NOM). *Environ. Technol.* **24**(3), 309-318.
56. Eikebrokk, B. (2007) Water treatment by enhanced coagulation, SINTEF, Water and Environment, Norway available at: http://www.techneau.org/fileadmin/files/Publications/Publications/Deliverables/D5.3.1a_sum.pdf
57. El-Shafy M. A., Grünwald, A. (2000) THM formation in water supply in South Bohemia, Czech Republic. *Water Research*, **34**(13), 3453-3459.
58. Engebretson, R.R., von Wandruszka, R., (1994) Microorganization in dissolved humic acids. *Environ. Sci. Technol.* **28**(11), 1934-1941.
59. Engebretson, R.R., Amos, T., von Wandruszka, R. (1996) Quantitative approach to humic acid associations. *Environ. Sci. Technol.* **30**(3), 990-997.
60. Escobar, I.C., Randall, A.A. (2001) Case study: ozonation and distribution system biostability. *J. Am. Water Works Assoc.* **93**(10), 77-89.
61. Faust, S.D., Aly, O.M. (1999) Chemistry of water treatment, *Lewis Publishers*, New York, USA.
62. Ferguson D.W., McGuire M.J., Koch B., Wolfe R.L., Aieta E.M. (1990) Comparing peroxone and ozone for controlling taste and odor compounds disinfection by-products and microorganisms. *JAWWA* **4**, 181-191.
63. Feroze M.A., (2001) An Overview of Arsenic Removal Technologies in Bangladesh and India, Department of Civil Engineering, Bangladesh. Available at: <http://www.unu.edu/env/Arsenic/Ahmed.pdf>, pristupljeno: 08.05.2009.
64. Frimmel FH, Hesse S, Kleiser G. (1999) *Technology-related characterization of hydrophilic DBPs in aqueous samples* in the book Natural organic matter and disinfection byproducts. American Chemical Society.
65. Galapate, R. P., Baes, A. U., Ito, K., Iwase, K., Okada, M. (1999). Trihalomethane Formation Potential Prediction Using Some Chemical Functional Groups and Bulk Parameters. *Wat. Res.*, **33**(11), 2555-2560.
66. Galapate, R.P., Augustianf, E., Baes, A.U., Okada, M. (2001) Transformation of dissolved organic matter during ozonation: effects on trihalomethanes formation potential. *Wat. Res.* **35**(9), 2201-2206.
67. Gallard, H., von Gunten, U. (2002). Chlorination of Natural Organic Matter: Kinetics of chlorination and of THM Formation. *Water Research*, **36**, 65-74.
68. Gang D., Clevenger T. E., Banerji S. K. (2003) Relationship of chlorine decay and THMs formation to NOM size. *Journal of Hazardous Materials*, **A96**,1-12.
69. Garcia-Araya J. F., Croué J.P., Beltran F. J., Legube B. (1995) Origin and conditions of ketoacid formation during ozonation of natural organic matter in water, *Ozone Science and Engineering*, **17**, 647-657.
70. Garcia-Villanova J., Garcia C., Gomez J. A., Garcia M. P., Ardanuy R. (1997) Formation, evolution and modeling of trihalomethanes in drinking water of a town: At the municipal treatment utilities. *Wat. Res.* **31**(6), 1299-1308.
71. Gerrity D., Mayer B., Ryu H., Crittenden J., Abbaszadegan M. (2009) A comparison of the pilot-scale photocatalysis and enhances coagulation for disinfection byproducts mitigation. *Water Research* **43**, 1597-1610.

72. Ghabbour, E.A., Davis G. (Eds.) (2001) Humic substances: structures, models and functions, *Royal Society of Chemistry*, Cambridge, UK.
73. Ghabbour, E.A., Davis G. (2005) Humic substances: molecular details and applications in *Land and water conservation (Ghabbour, E.A. and Davis, G. Eds.)*, Taylor & Francis, Inc, New York, USA.
74. Ghanbari, H.A., Wheeler, W.B., Kirk, J.R., (1983). *Reactions of chlorine and chlorine dioxide with free fatty acids, fatty acid esters, and triglycerides*. In: Jolleys, R.L., Brungs, W.A., Cotruvo, J.A., Cumming, R.B., Mattice, J.S., Jacobs, V.A. (Eds.), *Water Chlorination: Environmental Impact and Health Effects*, vol. 4. Ann Arbor Science Publishers, Michigan, pp. 167–177.
75. Gilbert, E. (1980) Einwirkung von ozon auf huminsäuren in wäßrigen Lösungen. *Vom. Wass.*, **55**, 1-14.
76. Gjessing, E. T. (1998) Plenarno predavanje “Prirodne organske materije u vodi” održeno u Zimskoj školi za zaštitu životne sredine - *Kvalitet vode za piće*, PMF-Institut za hemiju, Novi Sad.
77. Glaze, W.H., Peyton, G.R., Lin, S., Huang, R.Y. and Burleson, J.L. (1982) Destruction of pollutants in water with ozone in combination with ultraviolet radiation. 2. Natural trihalomethane precursors. *Environ. Sci. Technol.* **16**(8), 454-458.
78. Glaze, W.H., Kang, J.W. (1989a) Advanced oxidation processes - description of a kinetic model for the oxidation of hazardous material in aqueous media with ozone and hydrogen peroxide in a semibatch reactor. *Ind. Eng. Chem. Res.* **28**(11), 1573.
79. Glaze, W.H., Kang, J.W. (1989b). Advanced Oxidation processes test of a kinetic model for the oxidation of organic compounds with ozone and hydrogen peroxide in a semibatch reactor. *Ind. Eng. Chem. Res.* **28**(11), 1581.
80. Glaze W.H., Koga M., Cancilla D. (1989) Ozonation byproducts. Improvement of an phase derivatisation method for the detection of formaldehyde and other carbonyl compounds formed by the ozonation of drinking water. *Environ. Sci. Technol.* **23**(7), 838-847.
81. Goldfinopoulos S.K., Nikolaou A.D. (2005) Survey of disinfection by-products in drinking water in Athens, Greece, *Desalination*, **176** (1-3), 13-24.
82. Gopal, K., Srivastava, S.B., Shukla, S. and Bersillon, J.L. (2004) Contaminants in drinking water and its mitigation using suitable adsorbents: an overview. *J. Environ. Biol.* **25**(4), 469-475.
83. Goslan E.H., Fearing D.A., Banks J., Wilson D., Hills P., Campbell A.T., Parsons S.A. (2002) Seasonal variations in the disinfection by-product precursor profile of reservoir water, *J. Wat. Res. And Technol. – AQUA* **51**(8), 475-482.
84. Gottschalk C., Libra J.A., Saupe A. (2000) *Ozonation of Water and Waste Water*. Wiley-VCH.
85. Graese, S.L., Snoeyink, V.L., Lee, G. R. (1987) Granular Activated Carbon Filter - Adsorber Systems, *JAWWA*, **79** (12), 64.
86. Gregor, J.E., Nokes, C.J., Fenton, E. (1997) Optimising natural organic matter removal from low turbidity waters by controlled pH adjustment of aluminium coagulation. *Wat. Res.* **31**(12), 2949-2958.
87. Gregus, Z., Gyurasics, A., Csanaky, I. (2000) Biliary and Urinary Excretion of Inorganic Arsenic: Monomethylarsonous Acid as a Major Biliary Metabolite in Rats, *Toxicological Sciences* **56**, 18-25.
88. Haag, W.R., Yao, C.D. (1992) Rate constant for reaction of hydroxyl radicals with several drinking water contaminants, *Environ. Sci. Technol.*, **26**, 1005–1013.

89. Han B., Zimbron J., Runnells T. R., Shen Z., Wickramasinghe S. R. (2003) New arsenic standard spurs search for cost-effective removal techniques, *J. AWWA*, **95**(10), 109-118.
90. Hao, O.J., Davies, A.P., Chang, P.H. (1991). Kinetics of manganese (II) oxidation with chlorine. *J. Environ. Eng.* **117**, 359–374.
91. Hoigné, J. (1998) Chemistry of aqueous ozone and transformation of pollutants by ozonation and advanced oxidation processes in *Quality and treatment of drinking water II* (Hrubec, J., Ed.) *The handbook of environmental chemistry 5C*, Berlin, 83-141.
92. Hong H.C., Liang Y., Han B.P., Mazumder A., Wong M.H. (2007) Modeling of trihalomethane (THM) formation via chlorination of the water from Dongjiang River (source water for Hong Kong's drinking water). *Sci Total Environ* **385**, 48–54.
93. Hua, G., Reckhow, D.A. (2007) Characterization of disinfection byproduct precursors based on hydrophobicity and molecular size. *Environ. Sci. Technol.* **41**(9), 3309.
94. Huang W-J., Chen L-Y., Peng H-S. (2004) Effect of NOM characteristics on brominated organics formation by ozonation. *Environmental International* **29**, 1049-1055.
95. Huber, M.M., Ternes, T.A. and von Gunten, U. (2004) Removal of estrogenic activity and formation of oxidation products during ozonation of 17alpha-ethinylestradiol. *Environ. Sci. Technol.* **38**(19), 5177-5186.
96. Hughes, M.F. (2002) Arsenic toxicity and potential mechanisms of action, *Toxicology Letters* **133**, 1–16.
97. Hwang, C.J., Krasner, S.W., Schlimenti, M.J., Amy, G.L., Dickenson, E., Bruchet, A., Prompsy, C., Filippi, G., Croué, J.P. and Violleau, D., (2001) Polar NOM: characterization, DBPs, treatment. *Report 90877, AWWA Research Foundation, USA*.
98. IARC (2004a) Arsenic in drinking water, International Agency for Research on Cancer, Lyon, France. Available at: [http:// monographs.iarc.fr/ ENG/ Monographs/ vol84/ mono84-6.pdf](http://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/vol84/mono84-6.pdf)
99. IARC (2004b) Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans. Some Drinking-water Disinfectants and Contaminants, Including Arsenic, vol. 84, International Agency for Research on Cancer, Lyon, France.
100. Ibarluzea J. M., Goñi F., Santamaria J. (1994) Trihalomethanes in water supplies in the San Sebastian area, Spain. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* **52**, 411-418.
101. Ivančev-Tumbas I. (2009) Organski ksenobiotici u preradi vode za piće, Prirodno-matematički fakultet, Novi Sad.
102. Ivančev-Tumbas I., Dalmacija B. (2001) Effects of coagulation processes on aldehydes formation in groundwater treated with common oxidative agents, *Water Research* **35**(16), 3950-3958.
103. Ivančev-Tumbas I., Dalmacija B., Tamaš Z., Karlović E. (1999) The effect of different drinking water treatment processes on the rate of chloroform formation in the reactions of natural organic matter with hypochlorite. *Water Research*, **33**(18), 3715-3722.
104. Jacangelo, J. G., DeMarco, J., Owen, D. M. and Randtke, S. J. (1995) Selected processes for removing NOM: an overview. *Journal AWWA* **87** (1), 64-77.
105. Jarvie M.E., Hand D.W., Bhuvendralingam S., Crittenden J.C., Hokanson D. R. (2005) Simulating the performance of fixed-bed granular activated carbon adsorbers: Removal of synthetic organic chemicals in the presence of background organic matter. *Water Research* **39**, 2407-2421.

106. Jegatheesan V., Kim S. H., Joo C. K., Baoyu G. (2009) Evaluating the effects of granular and membrane filtrations on chlorine demand in drinking water. *Journal of Environmental Sciences* 21, 23-29.
107. Jiang J. Q. (2001) Removing arsenic from groundwater for the developing world- a review, *Wat. Sci. Tech*, **44**(6), 89-98.
108. Jofre, J., Olle, E., Ribas, F., Vidal, A., Lucena, F. (1995). Potential usefulness of bacteriophages that infect *Bacteroides fragilis* as model organisms for monitoring virus removal in drinking water treatment plants. *Appl. Environ. Microbiol.* **61**, 3227–3231.
109. Joret, J.C., Levi, Y. (1986) Méthode rapide d'évaluation du carbone éliminable des eaux par voie biologique, *Tribune du Cebedeau*, **510** (39), 3–9.
110. Joret, J.C., Levi, Y., Volk, C. (1991) Biodegradable dissolved organic carbon (BDOC) content of drinking water and potential regrowth of bacteria, *Water Science and Technology*, **24** (2), 95–101.
111. Kainulainen, T., Tuhkanen, T., Vartiainen, T. and Kalliokoski, P. (1995) Removal of residual organics from drinking water by ozonation and activated carbon filtration: a pilot plant study. *Ozone Sci. Eng.* **17**(4), 449-462.
112. Karanfil T., Kitis M., Kilduff J.E., Wigton A. (1999) Role of granular activated carbon surface chemistry on the adsorption of organic compounds: 2. Natural organic matter. *Environ Sci Technol* **33**(18), 3225– 33.
113. Karanfil, T., Schlautman, M.A. and Erdogan, I. (2002) Survey of DOC and UV measurement practices with implications for SUVA determination. *J. Am. Water Works Assoc.* **94**(12), 68-80.
114. Keegar T., Whitaker H., Nicewenknijsen M.J., Toledaner M.B., Ellvot P., Fawell J., Wilkirson M. and Best N. (2001) Use of routinely collected data on trihalomethane in drinking water for epidemiological purpose. *Occup. Environ. Med.* **58**(7), 447-452.
115. Khiari, D., Krasner, S.W., Hwang, C.J., Chinn, R. and Barret, S.E. (1996) Effects of chlorination and chloramination on the molecular weight distribution of natural organic matter and the production of high-molecular-weight DBPs in *Proceedings of the American Water Works Association Water Quality Technology Conference, Boston, MA, USA, 17-21 November*.
116. Kim, K.W., Bang, S., Zhu, Y., Meharg, A.A., Bhattacharya, P. (2009) Arsenic geochemistry, transport mechanism in the soil-plant system, human and animal health issues, *Environment International*, **35** 453-454.
117. Kim J., Kong B. (2008) DBPs removal in GAC filter-adsorber. *Water Research* **42**, 145-152.
118. Kim, M.J., Nriagu, J., Haack, S. (2002) Arsenic species and chemistry in groundwater of southeast Michigan, *Environmental Pollution* **120**, 379-390.
119. Kim K.S., Oh B.S., Kang J.W., Chung D.M., Cho H.C., Choi Y.K. (2005) Effect of ozone and GAC process for the treatment of micropollutants and DBPs control in drinking water: pilot scale evaluation. *Ozone Sci. Eng.* **27**(1), 69-79.
120. Kilduff, J., Karanfil, T. (2002). Trichloroethylene adsorption by activated carbon preloaded with humic substances: effects of solution chemistry. *Water Res* **36**(7), 1685–1698.
121. Kleiser G., Frimmel F.H. (2000) Removal of precursors of disinfection by-products (DBP) – differences between ozone- and OH-radical-induced oxidation. *The Science of the Total Environment* **256**, 1-9.
122. Ko, I., Kim, J.Y., Kim, K.W. (2004) Arsenic speciation and sorption kinetics at the As-hematite-humic acid system, *Colloids and Surfaces A* **234**, 43-50.

123. Koga, M., Akiyama, T., Glaze, W.H. (1991) Analysis of ozonation byproducts produced in drinking water treatment. *Toxicol. and Health* **7**, 423-432.
124. Krasner, S.W., Glaze W.H., Weinberg H.S., Daniel P.A., Najm I.N. (1993) Formation and Control of Bromate During Ozonation of Waters Containing Bromide. *J. AWWA*. **85**(1):73-81.
125. Krasner, S.W., Weinberg, H.S., Richardson, S.D., Pastor, S.J., Chinn, R., Scilimenti, M.J., Onstad, G.D. and Thruston Jr., A.D. (2006) The occurrence of a new generation of disinfection by-products. *Environ. Sci. Technol.* **40**(23), 7175-7185.
126. Langlais, B., Reckhow, D. A., and Brink, D.R. (Ed.) (1991) Ozone in water treatment: application and engineering, *AWWA Research Foundation and Lewis Publishers, Inc.*, Chelsea, USA.
127. Laurent, P., Prevost, M., Cigana, J., Niquette, P. and Servais, P. (1999) Biodegradable organic matter removal in biological filters: evaluation of the chabrol model, *Water Research*, **33** (6), 1378-1398.
128. Lee Y., Um I.H., Yoon J. (2003) Arsenic(III) Oxidation by Iron(VI) (Ferrate) and Subsequent Removal of Arsenic(V) by Iron(III) Coagulation, *Environ. Sci. Technol.*, **37** (24), 5750-5756.
129. Lee L. Y., Ng H.Y., Ong S.I., Hu J.Y., Tao G., Kekre K., Viswanath B., Lay W., Seah H. (2009) Ozone-biological activated carbon as a pretreatment process for reverse osmosis brine treatment and recovery, *Water Research*, **43**, 3948-3955.
130. Leenheer, J.A., Croué, J.P. (2003) Characterizing aquatic dissolved organic matter. *Environ. Sci. Technol.* **37**, 18A-26A.
131. Letterman, R.D., Pero, R.W. (1990) Contaminants in polyelectrolytes used in water treatment. *Journal of AWWA* **82**, 87-97.
132. Li, T., Yan, X., Wang, D., Wang, F. (2009) Impact of preozonation on the performance of coagulated flocs. *Chemosphere* **75**(2), 187-192.
133. Liang, L., Singer, P.C. (2003) Factors influencing the formation and relative distribution of haloacetic acids and trihalomethanes in drinking water. *Environ. Sci. Technol.* **37**(13), 2920-2928.
134. Lou, J. C., Chiang, P. C. (1994) A study of trihalomethanes formation in a water distribution system, *Hazard. Waste Hazard. Mater.* **11**(2), 333-343.
135. Lu, W.Q., Chen, X.N., Yue, F., Jenter, C., Gminski, R., Li, X.Y., Xie, H. and Mersch-Sundermann, V. (2002) Studies on the in vivo and in vitro mutagenicity and the lipid peroxidation of chlorinated surface (drinking) water in rats and metabolically competent human cells. *Mutat. Res.* **513**(1-2), 151-157.
136. Lu, W.Q., Chen, D., Wu, X.J., Liu, A.L., Liu, H., Wu J.J. and Mersch-Sundermann, V. (2004) DNA damage caused by extracts of chlorinated drinking water in human derived liver cells (HepG₂). *Toxicology* **198**(1-3), 351-357.
137. Malliarou E., Collins C., Graham N., Nieuwenhuijsen M.J. (2005) Haloacetic acid in drinking water in the United Kingdom, *Water Research*, **39** (12), 2722-2730.
138. Malcolm, R.L., & MacCarthy, P. (1992) Quantitative evaluation of XAD-8 and XAD-4 resins used in tandem for removing organic solutes from water. *Environ. Int.* **18**, 597-607.
139. Marhaba, T.F., Pu, Y., Bengraine, K. (2003) Modified dissolved organic matter fractionation technique for natural water. *J. Hazard. Mater.* **101**(1), 43-53.
140. Matilainen, A., Lindqvist, N. Tuhkanen, T. (2005) Comparison of the efficiency of aluminum and ferric sulfate in the removal of natural organic matter during drinking water treatment process. *Environ. Technol.* **26**(8), 867-876.

141. McLaren, R.G., Megharaj, M., Naidu, R. (2006) Chapter 8: *Fate of arsenic in the soil environment*, In: *Managing Arsenic in the Environment* (Eds. Naidu, R., Smith, E., Owens, G., Bhattacharya, P., Nadebaum, P.), CSIRO Publishing, Australia, Collingwood, 157-183.
142. Melin and Ødegaard (1999) Biofiltration of ozonated humic water in expanded clay aggregate filters, *Wat. Sci. Tech.* **40**(9), 168-172.
143. Mills, C.J., Bull, R.J., Cantor, K.P., Reif, J., Hrudey, S.E., Huston, P. and an Expert Working Group (1998) Health risks of drinking water chlorination by-products: report of an expert working group. *Chronic Diseases in Canada* **19**(3), 91-102.
144. Milosavljević, S., Vasiljević, M. and Vilovski, S. (1997) Hydrogeological investigations related to water supply in Vojvodina in "100 years of hydrogeology in Yugoslavia", Vol 2. (Ed. Stevanovic Z., FMG, Belgrade), 117-146.
145. Morris, J. C. (1975) Aspects of Quantitative Assessment of Germicidal Efficiency: in J. D. Johnson (Ed.), *Disinfection, Water and Wastewater*, Ann Arbor Science, Ann Arbor, MI, p.l.
146. Munter, R. (2001) Advanced oxidation processes – current status and prospects, *proc. Estonian Acad. Sci. Chem.*, **50**(2), 59-80.
147. Murray C.A., Parsons S. A. (2004) Removal of NOM from drinking water: Fenton's and photo-Fenton's processes, *Chemosphere*, **54** (7), 1017 – 1023.
148. Musikavong, C., Wattanachira, S., Marhaba, T.F., Pavasant, P. (2005) Reduction of organic matter and trihalomethane formation potential in reclaimed water from treated industrial estate wastewater by coagulation, *Journal of Hazardous Materials* **B127**, 48-57.
149. Mvula, E., von Sonntag C. (2003) Ozonolysis of phenols in aqueous solution. *Org. Biomol. Chem.* **1**(10), 1749-1756.
150. Nelieu, S., Kerhoas, L., Einhorn, J. (2000) Degradation of atrazine into ammeline by combined O₃/H₂O₂ treatment in water. *Environ. Sci. Technol.* **34**, 430.
151. Newcombe, G. (1994) Activated carbon and soluble humic substances: adsorption, desorption, and surface charge effects. *Journal of Colloid and Interface Science* **164**, 452-462.
152. Newcombe G. (1999) Charge vs porosity—some influences on the adsorption of natural organic matter (NOM) by activated carbon. *Water Sci. Technol.* **40**, 191–198.
153. Nieminski, E., Evans, D. (1995) Pilot testing of trace metals removal with ozone at Snowbird Ski Resort. *Ozone Science Engineering*, **17**(3), 297-309.
154. Nieuwenhuijsen M.J., Toledano M.B., Eaton N.E., Elliott P., Fawell J. (2000) Chlorination disinfection by-products in water and their association with adverse reproductive outcomes: a review, *Occupational and Environmental Medicine*, **57** (2), 73-85.
155. Nikić, Z. and Vidović, M. (2007) Hydrogeological conditions and quality of ground waters in northern Banat, Pannonian basin. *Environ. Geol.* **52**(6), 1075-1084.
156. Nikolaou A. D., Golfinopoulos S., Lekkas T., Arhonditis G. B. (2004a) Factor affecting the formation of organic by-products during water chlorination: a bench-scale study, *Water, Air and Soil Pollution*, **159**, 357-371.
157. Nikolaou A. D., Lekkas T. D., Golfinopoulos S. K. (2004b) Kinetics of the formation and decomposition of chlorination by-products in surface waters. *Chemical Engineering Journal*, **100**, 139–148.
158. Nikolaou A., Golfinopoulos S., Rizzo L., Lofrano G., Lekkas T., Belgiorno V. (2005) Optimization of analytical methods for the determination of DBPs: Application to drinking waters from Greece and Italy, *Desalination*, **176** (1-3), 25-36.

159. Ning R. Y. (2002) Arsenic removal by reverse osmosis, *Desalination*, **143**, 237-241.
160. Nishijama W., Kim W.H., Shoto E., Okada M. (1998) The performance of an ozonation-biological activated carbon process under long term operation, *Wat. Sci. Tech.*, **38**(6), 163-169.
161. Nordstrom, D.K. (2002) Worldwide occurrences of arsenic in groundwater. *Science*, **296**, 2143-2145.
162. Owen, D.M., Brennan, W.J. & Choedhurz, Z.K. (1993) Practical implication of enhanced coagulation. In *Proceedings of AWWA Water Quality Technology Conference*, Miami, FL, USA, 31.
163. Paillard, H., Brunet, R., Dore, M. (1988) Optimal conditions for applying an ozone-hydrogen peroxide oxidizing system. *Water Res.* **22**, 91.
164. Palacios M., Pampillon J.F., Rodriguez M.E. (2000) Organohalogenated compounds levels in chlorinated drinking waters and current compliance with quality standards throughout the European Union, *Water Research*, **34** (3), 1002-1016.
165. Pallier V., Feuillade-Cathalifaud G., Serpaud B., Bollinger J-C. (2010) Effect of organic matter on arsenic removal during coagulation/flocculation treatment, *Journal of Colloid and Interface Science* **342**, 26–32.
166. Panyapinyopol B., Marhaba T.F., Kanokkantapong V., Pavasant P. (2005) Characterization of precursors to trihalomethanes formation in Bangkok source water, *Journal of Hazardous Materials*, **B120**, 229-236.
167. Pei, Y., Yu, J., Guo, Z., Zhang, Y., Yang, M., Zhang, J. and Junji, H. (2007) Pilot study on pre-ozonation enhanced drinking water treatment process. *Ozone Sci. Eng.* **29**(5), 317-323.
168. Pernitsky, D.J., Edzwald, J.K. (2006) Selection of alum and polyaluminium coagulants: principles and applications. *J. Water Supply Res. T. –AQUA* **55**(2), 121-141.
169. Petruševski B., Sharma S., Schippers J.C. (2005) Arsen u vodi za piće - osnovna hemija, detekcija, standardi, rasprostranjenost i efekat na zdravlje, *Voda i sanitarna tehnika* **35** 11-18.
170. Piccolo, A. (2002) The supramolecular structure of humic substances. A novel understanding of humus chemistry and implications in soil science. *Adv. Agron.* **75**, 57-134.
171. Piccolo, A., Conte, P. (2000) Molecular size of humic substances: supramolecular associations versus macromolecular polymers. *Adv. Environ. Res.* **3**, 508-521.
172. Plewa, M.J., Wagner, E.D. and Richardson, S.D. (2002a) Quantitative comparative mammalian cell cytotoxicity and genomic genotoxicity of drinking water disinfection by-products. *Program and abstracts: 12th Conference of the International Society of Exposure Analysis (ISEA) and 14th Conference of the International Society for Environmental Epidemiology (ISEE)*, 11-15 August, Vancouver, BC Canada.
173. Plewa, M.J., Kargalioglu, Y., Vancker, D., Minear, R.A. and Wagner, E.D. (2002b) Mammalian cell cytotoxicity and genotoxicity analysis of drinking water disinfection by-products. *Environ. Mol. Mutagenesis* **40**(2), 134-142.
174. Plewa, M.J., Wagner, E.D., Richardson, S.D., Thruston, A.D. Jr., Woo, Y.-T., McKague, B.A. (2004) Chemical and Biological Characterization of Newly Discovered Iodoacetic Drinking Water Disinfection Byproducts, *Environ. Sci. Technol.* **38**, 4713-4722.
175. Pravilnik o higijenskoj isparvnosti vode za piće, *Službeni list SRJ*, 42/98.
176. Rathbun R. E. (1996) Regression equations for disinfection by-products for the Mississippi, Ohio and Missouri rivers. *Sci. Total Environ.* **191**, 235-244.

177. Reckhow, D.A., Legube, B. and Singer, P.C. (1986) The ozonation of organic halide precursors: effect of bicarbonate. *Wat. Res.* **20**(8), 987-998.
178. Redman, A.D., Macalady, D.L., Ahmann, D. (2002) Natural Organic Matter Affects Arsenic Speciation and Sorption onto Hematite, *Environmental Science Technology* **36**, 2889-2896.
179. Rice, J. and P. MacCarthy, P. (1989) Isolation of humin by liquid-liquid partitioning. *Sci Total Environ.* **81-82**, 61-69.
180. Richardson, S.D. (2003) Disinfection by-products and other emerging contaminants in drinking water. *Trends in Analytical Chemistry*, **22**(10), 666-684.
181. Richardson, S.D., Plewa, M.J., Wagner, E.D., Schoeny, R. and Demarini, D.M. (2007) Occurrence, genotoxicity, and carcinogenicity of regulated and emerging disinfection by-products in drinking water: a review and roadmap for research. *Mutat. Res.* **636**(1-3), 178-242.
182. Richardson S.D., Thruston Jr. A.D., Caughtran T.V., Chen P.H., Collette T.W., Floyd T.L., Schenck K.M., Lykins Jr. B.W., Sun G-R., Majetich G. (1999) Identification of new ozone disinfection byproducts in drinking water. *Environ Sci Technol* **33**, 3368-3377.
183. Richmond, R.E., Carter, J.H., Carter, H.W., Daniel, F.B. and DeAngelo, A.B. (1995) Immunohistochemical analysis of dichloroacetic acid (DCA)-induced hepatocarcinogenesis in male Fischer (F344) rats. *Cancer Lett.* **92**(1), 67-76.
184. Rodriguez M.J., Sérodes J.B. (2001) Spatial and temporal evolution of trihalomethanes in three water distribution systems, *Water Research*, **35**(6), 1572-1586.
185. Rodriguez M. J., Sérodes J., Morin M. (2000) Estimation of water utility compliance with trihalomethane regulations using a modeling approach. *Journal of Water Supply: Research and Technology – AQUA*, **49**(2), 57-73.
186. Rodriguez, M. J., Serodes, J. B., Levallois, P. (2005) Behaviour of trihalomethanes and haloacetic acids in a drinking water distribution system. *Wat. Res.* **38**(20), 4367-4382.
187. Rossman L. W., Brown R. A., Singer P. C., Nuckols J. R. (2001) DBP Formation Kinetics in a simulated Distribution System. *Water Research*, **35**(14), 3483-3489.
188. Schechter, D.S., Singer, P.C. (1995) Formation of aldehydes during ozonation. *Ozone Sci. Eng.* **17**(1), 53-69.
189. Schieck R., Petri M., Stabel H.H. (1996) Untersuchung zur Bildung halogenorganischer Verbindungen bei der oxidativen Aufbereitung von Bodenseewasser mit O₃ und O₃/H₂O₂ *Vom Wasser* **86**, 173-187.
190. Schmitt, D., Saravia, F., Frimmel, F.H. and Schuessler, W. (2003) NOM - facilitated transport of metal ions in aquifers: importance of complex-dissociation kinetics and colloid formation. *Wat. Res.* **37**(15), 3541-3550.
191. Schneider, O.D., Tobiason, J.E. (2000) Preozonation effects on coagulation. *J. Am. Water Works Assoc.* **92**(10), 74-87.
192. Schulten, H-R. (1999) Analytical pyrolysis and computational chemistry of aquatic humic substances and dissolved organic matter. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **49**, 385-415.
193. Serodes JB, Rodriguez MJ, Li H, Bouchard C. Occurrence of THMs and HAAs in experimental chlorinated waters of the Quebec City area (Canada) (2003) *Chemosphere* **51**, 253-63.
194. Servais P., Billen G., Ventresque C. and Bablon P. (1991) Microbial activity in GAC filters at the Choisy - le - Roi Treatment Plant, *J. A WWA*, **83**, 62-68.

195. Sharma, V.K., Sohn, M. (2009) Aquatic arsenic: Toxicity, speciation, transformations, and remediation, *Environment International* **35**, 743-759.
196. Shih, M.C. (2005) An overview of arsenic removal by pressure-driven membrane processes, *Desalination* **172**, 85-97.
197. Shraim, A., Chiswell, B., Olszowy, H. (1999) Speciation of arsenic by hydride generation-atomic adsorption spectrometry (HG-AAS) in hydrochloric acid reaction medium, *Talanta* **50**, 1109-1127.
198. Shukairy H. M., Miltner R. J., Summers R.S. (1995) Bromide's effect on DBP formation, speciation and control: part 2, biotreatment. *J. AWWA*. **87**(10), 71-82.
199. Siéliéchia, J.-M., Lartiges, B.S., Kayem, G.J., Hupont, S., Frochot, C., Thieme, J., Ghanbaja, J., d'Espinose de la Caillerie, J.B., Barrès, O., Kamga, R., Levitz, P., Michot, L.J. (2008) Changes in humic acid conformation during coagulation with ferric chloride: Implications for drinking water treatment. *Wat. Res.* **42**(8-9), 2111-2123.
200. Singer, P.C. (1990) Assessing ozonation research needs in water treatment. *J. Am. Water Works Assoc.* **82**(10), 78-88.
201. Singer P.C. (1992) *Formation and Characterization of Disinfection Byproducts*. Presented at the First International Conference on the Safety of Water Disinfection: Balancing Chemical and Microbial Risks.
202. Singer, P.C., Bilyk, K. (2002). Enhanced coagulation using a magnetic ion exchange resin. *Water Res.* **36**(16), 4009-4022.
203. Singer, P. C., Weinberg, H. S., Brophy, K., Liang, L., Roberts, M. Grisstede, I., Krasner, S., Baribeau, H., Arora, H., Najm, I. (2002) *Relative Dominance of HAAs and TH.Ms in Treated Drinking Water*. Awwa Research Foundation and American Water Works Association, Denver, CO.
204. Singer, P. C., Arlotta C., Snider-Sajdak N., Miltner R. (2003) Effectiveness of pre- and intermediate ozonation on the enhanced coagulation of disinfection by-product precursors in drinking water, *Ozone: Sci. Eng.*, **25**(6), 453 - 471.
205. Sohn J., Amy G., Cho J., Lee Y., Yoon Y. (2004) Disinfectant decay and disinfection by-products formation model development: chlorination and ozonation by-products. *Water Research* **38**, 2461-2478.
206. Song S., Lopez-Valdivieso A., Hernandez-Campos D.J., Peng C., Monroy- Fernandez M.G., Razo-Soto I. (2006) Arsenic removal from high-arsenic water by enhanced coagulation with ferric ions and coarse calcite *Water Res.*, **40**(2), 364.
207. Sontheimer H., Crittenden J.C., Summers R.S. (1988) Activated carbon for water treatment, 2nd edn in *English of Sontheimer H., Frick B., Fettig J., Hörner G., Hubele C., Zimmer G. (1985) Adsorptionsverfahren zur Wasserreinigung, DVGW - Forschungsstelle, Karlsruhe.*
208. Steelink, C. (1985) Elemental characteristics of humic substances in *Humic substances in soil, sediment, and water (Aiken, G.R., McKnight, D.M., Wershaw, R.L. and MacCarthy, P., Eds.)*, John Wiley, New York, USA, 457-476.
209. Steinberg C.E.W. (2003) *Ecology of Humic Substances in Freshwaters*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg.
210. Stevenson, F.J. (1994) *Humus chemistry: genesis, composition, reactions*, John Wiley & Sons Inc., New York, USA.
211. Swietlik, J., Dabrowska, A., Raczuk-Stanislawiak, U. and Nawrocki, J. (2004) Reactivity of natural organic matter fractions with chlorine dioxide and ozone. *Wat. Res.* **38**(3), 547-558.

212. Škunca-Milovanović, S., Feliks, R. i Đurović, B. (Urednici) (1990) Voda za piće, Standardne metode za ispitivanje higijenske ispravnosti, *Savezni zavod za zdravstvenu zaštitu, NIP Privredni pregled*, Beograd.
213. Takahashi, N., Nakai, T. Yoshio, S., Katoh, Y. (1995) Ozonolysis of humic acid and its effect on decoloration and biodegradability. *Ozone Science & Engineering*, **17**, 511-523.
214. Tan, K.H. (2003) Humic matter in soil and the environment: principles and controversies, *Marcel Dekker, Inc.*, New York, USA.
215. Teksoy A., Alkan U., Baskaya H.S. (2008) Influence of the treatment process combinations on the formation of THM species in water. *Separation and Purification Technology*, **61**, 447-454.
216. Thorn, A., Folan, D.W., MacCarthy, P. (1989) Characterization of the International Humic Substances Society Standard and reference fulvic and humic acids by solution state carbon-13 and hydrogen-1 nuclear magnetic resonance spectrometry, *Water Resources Investigations Report 89-4196*, US Geological Survey, Denver, CO, USA.
217. Tričković J. (2009) *Dezinfekciji nusproizvodi u Savremene metode u pripremi vode za piće* (urednici Dalmacija B., Agbaba J., Klačnja M.), PMF-Novi Sad, 389-401.
218. Twerdok, L.E., Burton, D.T., Gardner, H.S., Shedd, T.R. and Wolfe, M.J. (1997) The use of non-traditional assays in an integrated environmental assessment of contaminated groundwater. *Environ. Toxicol. Chem.* **16**(9), 1816-1820.
219. USEPA (1995). *Method 552.2 Determination of haloacetic acids and dalapon in drinking water by liquid-liquid extraction, derivatization and gas chromatography with electron capture detection*, U.S. Environmental Protection Agency, Cincinnati, USA.
220. USEPA (1997) *Method 300.1 Determination of inorganic anions in drinking water by ion chromatography*, U.S. Environmental Protection Agency, Cincinnati, OH, USA.
221. USEPA (1998) *National primary drinking water regulations: disinfectants and disinfection by-products (D/DBP)*, Final Rule, Fed. Register.63, pp 69389-69476.
222. USEPA (1999a) *Enhanced coagulation and enhanced precipitative softening guidance manual*, EPA 815-R-99-012. Office of Water and Drinking Ground Water, Washington, DC, 20-50 (available at: <http://www.epa.gov/ogwdw/mdbp/coaguide.pdf>, accessed: April, 2009).
223. USEPA (1999b) *Alternative Disinfectants and Oxidants Guidance Manual*. EPA 815-R-99-014 U.S. Environmental Protection Agency, Office of Water, Washington, DC.
224. USEPA (2000a) *Technologies and Costs for Removal of Arsenic from Drinking Water*, Office of Ground Water and Drinking water, EPA/815/R00/028, Washington, DC, USA.
225. USEPA (2000b) *Method 317.0 Determination of inorganic oxyhalide disinfection by-products in drinking water using ion chromatography with the addition of a postcolumn reagent for trace bromate analysis*, U.S. Environmental Protection Agency, Cincinnati, OH, USA.
226. USEPA (2001) *Controlling Disinfection by-products and microbial contaminants in drinking water*, Office of Research and development, EPA/600/R-01/110, Washington, DC, USA.
227. USEPA (2001b) *Implementation Guidance for the Arsenic Rule*, Office of Water, EPA-816-K-02-018, Washington, D.C. Available et: http://www.epa.gov/safewater/arsenic/pdfs/ars_final_mainguide_9-13.pdf
228. USEPA (2002) *Method 326.0 Determination of inorganic oxyhalide disinfection by-products in drinking water using ion chromatography incorporating the addition of a suppressor acidified postcolumn reagent for trace bromate analysis*, U.S. Environmental Protection Agency, Cincinnati, OH, USA.

229. Uyak V., Ozdemir K., Toroz I. (2007) Multiple linear regression modeling of disinfection by-products formation in Istanbul drinking water reservoir. *Science of the Total Environment* **378**, 269-280.
230. Uyak, V., Toroz, I. (2007) Disinfection by-product precursors reduction by various coagulation techniques in Istanbul water supplies. *J. Hazard. Mater.* **141**(1), 320-328.
231. Urano K., Wada H., Takemasa T. (1983) Empirical rate equation for trichalomethane formation with chlorination of humic substances in water. *Water Research* **17**(12), 1797-1802.
232. Uyguner, C.S., Suphandag, S.A., Kerc, A., Bekbolet, M. (2007) Evaluation of adsorption and coagulation characteristics of humic acids preceded by alternative advanced oxidation techniques. *Desalination* **210**(1-3), 183-193.
233. van der Kooij, D. (2000) Biological stability: a multidimensional quality aspect of treated water, *Water, Air, and Soil Pollution*, **123** (1-4), 25-34.
234. van der Kooij, D. (1992) Assimilable organic carbon as indicator of bacterial regrowth. *J. Am. Water Works Assoc.* **84**(2), 57-65.
235. Vik, E.A., Eikebrokk, B. (1989) Coagulation process for removal of humic substances from drinking water in *Aquatic humic substances - influence on fate and treatment of pollutants* (Suffet, I.H. and MacCarthy, P., Eds) *Adv. Chem. Ser. 219*, American Chemical Society, Washington, DC, USA, 385-408.
236. von Gunten, U. (2003a) Ozonation of drinking water: part I. Oxidation kinetics and product formation. *Wat. Res.* **37**(7), 1443-1467.
237. von Gunten, U. (2003b) Ozonation of drinking water: part II. Oxidation kinetics and product formation. *Wat. Res.* **37**(7), 1469-1487.
238. von Sonntag C. (1996) Degradation of aromatics by advanced oxidation processes in water remediation: some basic considerations. *J Water SRT-Aqua* **45**(2), 84-91.
239. Volk K., Bell K., Ibrahim E., Verges D., Amy G., Lechevallier M. (2000) Impact of enhanced and optimized coagulation on removal of organic matter and its biodegradable fraction in drinking water. *Water Research* **34**(12), 3247-3257.
240. Wade A., Cooper B. (1995) The regulatory status of aluminium in drinking water in *Aluminium* (Imray, P., Moore M. R., Callan P. W., Lock W., Ed.), *Report of an Interantional Meeting*, 20-21. April 1995, Brisbane, 39-46.
241. Wang, S., Mulligan, C.N. (2006) Effect of natural organic matter on arsenic release from soils and sediments onto groundwater, *Environmental Geochemistry and Health* **28**, 197-214.
242. Weinberg, H. (1999) Disinfection byproducts in drinking water: the analytical challenge, *Analytical Chemistry* **71**, 801A-808A.
243. Weinberg, H.S., Glaze, W.H., Krasner, S.W. and Scilimenti, M.J. (1993) Formation and removal of aldehydes in plants that use ozonation. *J. Am. Water Works Assoc.* **85**(5), 72-85.
244. Weinberg, H.S., Krasner, S.W., Richardson, S.D., Thruston Jr, A.D. (2002) The Occurance of Disinfection By-products (DBPs) of Health Concern in Drinking Water: Results of a Nationwide DBP Occurance Study, EPA/600/R-02/068, United States Environmental Protection Agency, National Exposure Research Laboratory, Athens, GA, USA.
245. Wershaw, R.L. (1993) Model for humus in soils and sediments. *Environ. Sci. Technol.* **27**(5), 814-816.
246. White M. C., Thompson J. D., Harrington G. W., Singer P. C. (1997) Evaluating criteria for enhanced coagulation compliance. *J. Amer. Water Works Assoc.* **89**(5), 64-77.

247. White, G. C. (1999). *Handbook of chlorination and alternative disinfectants*, fourth ed., Wiley, NY.
248. WHO (2008) *Guidelines for Drinking-water Quality*, Third Edition, Vol. 1, Incorporated the first and second addenda, Recommendations (available at: http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/gdwq3rev/en/index.html, accessed: May, 2010).
249. Wong, S., Hanna, J.V., King, S., Carroll, T.J., Eldridge, R.J., Dixon, D.R., Bolto, B.A., Hesse, S., Abbt-Braun, G., Frimmel, F.H. (2002) Fractionation of natural organic matter in drinking water and characterization by C-13 cross-polarization magic-angle spinning NMR spectroscopy and size exclusion chromatography. *Environ. Sci. Technol.* **36**(16), 3497-3503.
250. Xenopoulos M. A., Lodge D. M., Frenterss J., Kreps T.A., Bridgham S.D., Grossman E., Jackson C.J. (2003) Regional comparisons of watershed determinants of dissolved organic carbon in temperate lakes from the Upper Great Lakes region and selected regions globally. *Limnology and Oceanography* **48**(6), 2321-2334.
251. Xie, Y. F. (2004) *Disinfection Byproducts in Drinking Water: Formation, analysis, and control*. Lewis Publishers, New York, NY.
252. Yamamori, H., Matsuda, H., Sato, T., Nagese, H., Kito, H. and Ose, Y. (1993) Behavior of glyoxal during granular activated carbon treatment. *Ozone Sci. Engng.* **15**(1), 39-46.
253. Yan M., Wang D., You S., Qu J., Tang H. (2006) Enhanced coagulation in a typical North-China water treatment plant. *Water Research* **40**, 3621 – 3627.
254. Yan, M.Q., Wang, D.S., Shi, B.Y., Wang, M., Yan, Y. (2007) Effect of pre-ozonation on optimized coagulation of a typical North China source water. *Chemosphere* **69**(11), 1695-1702.
255. Yan, M., Wang, D., Qu, J., Ni, J., Chow, C.W.K. (2008) Enhanced coagulation for high alkalinity and micro-polluted water: the third way through coagulant optimization. *Wat. Res.*, **42**(8-9), 2278-2286.
256. Yan M., Wang D., Ni J., Qu J., No W., Van Leeuwen J. (2009) Natural organic matter (NOM) removal in typical North-China water plant by enhanced coagulation: Targets and techniques. *Separation and Purification Technology* **68**, 320-327.
257. Yan M., Wang D., Ma X., Ni J., Zhang X. (2010) THMs precursors removal by an integrated process of ozonation and biological granular activated carbon for typical Northern China water. *Separation and Purification Technology*, in press.
258. Yoon, Y., Sohn, H., Amy, G., Cho, J., Lee, Y. (2004). Disinfectant decay and disinfection by-products formation model development: chlorination and ozonation byproducts. *J. Water Research.* **38**, 2461-2478.
259. Yoshida, T., Yamauchi, H., Sun, G.F. (2004) Chronic health effects in people exposed to arsenic via the drinking water: dose-response relationships in review. *Toxicology & Applied Pharmacology*, **198**(3): 243–252.
260. Yu C., Qiantao C., Zhong-Xian G., Zhaoguang Y., Soo B.K. (2003) Inductively coupled plasma mass spectrometry study of the retention behavior of arsenic species on various solid phase extraction cartridges and its application in arsenic speciation, *Spectrochimica Acta Part B* **58**, 1335-1349.
261. Yuan, J., Wu, X.J., Lu, W.Q., Cheng, X.L., Chen, D., Li, X.Y., Liu, A.L., Wu, J.J., Xie, H., Stahl, T., Mersch-Sundermann, V. (2005) Chlorinated river and lake water extract caused oxidative damage, DNA migration and cytotoxicity in human cells. *Int. J. Hyg. Environ. Health* **208**(6), 481-488.
262. Yuan, J., Liu, H., Zhou, L.H., Zou, Y.L., Lu, W.Q. (2006) Oxidative stress and DNA damage induced by a drinking-water chlorination disinfection byproduct 3-chloro-4-

- (dichloromethyl)-5-hydroxy-2(5H)-furanone (MX) in mice. *Mutat. Res.* **609** (2), 129-136.
263. Zakharyan, R.A., Sampayo-Reyes, A., Healy, S.M., Tsaprailis, G., Board, P.G., Liebler, D.C., Aposhian, H.V. (2001) Human Monomethylarsonic (MMA^V) Reducase Is a Member of the Glutathione-S-transferase Superfamily, *Chemical Research in Toxicology* **14**, 1051-1057.
264. Zhang, X., Minear, R.A. (2002) Characterization of high molecular weight DBPs resulting from chlorination of aquatic humic substances. *Environ. Sci. Technol.* **36**(19), 4033-4038.
265. Zhang, X., Echigo, S., Minear, R.S. and Plewa, M.J. (2000) Characterization and comparison of disinfection by-products of four major disinfectants in *Natural organic matter and disinfection by-products: characterization and control in drinking water* (Barrett, S.E., Krasner, S.W. and Amy, G.L., Eds.), American Chemical Society, Washington, DC, USA, 299-314.
266. Zhu H.W. (1995) *Modeling the effects of coagulation on chlorination by-product formation*. University of Colorado, PhD thesis.
267. Zouboulis A., Katsoyiannis I. (2002) Removal of arsenates from contaminated water by coagulation-direct filtration, *Separation Science and Technology*, **37**(12), 2859-2873.

PRILOG I

Tabela I-1. Rezultati određivanja pojedinačnih THM u frakcijama PFTHM u sirovoj vodi

Frakcije PFTHM	HAF ($\mu\text{g/l}$)	FAF ($\mu\text{g/l}$)	HPI-A ($\mu\text{g/l}$)	HPI-NA ($\mu\text{g/l}$)
PFH	136	216	50,5	61,4
PFBDHM	0,63	1,47	1,25	30,6
PFDBHM	0,92	1,14	0,87	11,5
PFBR	14,4	12,6	13,6	16,1
Ukupni THM	152	232	66,3	120

Tabela I-2. Rezultati određivanja pojedinačnih THM u frakcijama PFTHM u FeCl_3 koagulisanjoj vodi

Frakcije PFTHM	HAF ($\mu\text{g/l}$)	FAF ($\mu\text{g/l}$)	HPI-A ($\mu\text{g/l}$)	HPI-NA ($\mu\text{g/l}$)
PFH	-	142	57,3	37,8
PFBDHM	-	3,30	2,65	45,4
PFDBHM	-	5,31	3,1	20,0
PFBR	-	29,7	14,9	14,0
Ukupni THM	-	181	77,9	117

Tabela I-3. Rezultati određivanja pojedinačnih THM u frakcijama PFTHM u vodi koagulisanjoj sa $\text{FeCl}_3/\text{PACl}$

Frakcije PFTHM	HAF ($\mu\text{g/l}$)	FAF ($\mu\text{g/l}$)	HPI-A ($\mu\text{g/l}$)	HPI-NA ($\mu\text{g/l}$)
PFH	-	160	67,1	54,8
PFBDHM	-	3,2	1,93	50,9
PFDBHM	-	4,0	1,61	21,5
PFBR	-	9,61	4,70	14,0
Ukupni THM	-	179	75,4	141

Tabela I-4. Rezultati određivanja pojedinačnih HAA u frakcijama PFHAA u sirovoj vodi

Sadržaj PFHAA	HAF(µg/l)	FAF(µg/l)	HPI-A(µg/l)	HPI-NA(µg/l)
MCAA	3,39	-	-	-
MBAA	34,4	13,1	1,89	19,5
DCAA	0,26	0,36	0,09	-
TCAA	63,6	23,1	1,53	10,6
BCAA	0,28	0,85	-	2,66
DBAA	0,32	0,25	0,46	6,21
Ukupne HAA	102	37,7	3,96	39,0

Tabela I-5. Rezultati određivanja pojedinačnih HAA u frakcijama u FeCl₃ koagulisanjoj vodi

Sadržaj PFHAA	HAF (µg/l)	FAF (µg/l)	HPI-A (µg/l)	HPI-NA (µg/l)
MCAA	-	-	-	-
MBAA	-	24,1	12,1	18,8
DCAA	-	0,47	0,58	-
TCAA	-	41,9	10,5	8,4
BCAA	-	0,15	0,14	3,64
DBAA	-	0,06	0,09	1,24
Ukupne HAA	-	66,7	23,4	32,1

Tabela I-6. Rezultati određivanja pojedinačnih HAA u frakcijama PFHAA u vodi koagulisanjoj sa FeCl₃/PACl

Sadržaj PFHAA	HAF (□ g/l)	FAF (□ g/l)	HPI-A (□ g/l)	HPI-NA (□ g/l)
MCAA	-	-	-	-
MBAA	-	18,9	8,09	13
DCAA	-	-	1,13	-
TCAA	-	14,4	2,71	3,39
BCAA	-	0,84	0,04	1,85
DBAA	-	0,53	0,18	0,61
Ukupne HAA	-	34,6	12,1	18,9

PRILOG II

Tabela II-1. Vrednosti opštih parametara (doza hlora, pH, DOC, UV₂₅₄ i vreme) na osnovu kojih je izvršeno predviđanje sadržaja THM u sirovoj vodi primenom jednačine 28

Doza Cl ₂ (mg/l)	pH	DOC (mg/l)	UV (cm ⁻¹)	t (h)	TTHM (µg/l)
30,0	6,50	8,86	0,553	0,00	0,13
30,0	6,50	8,86	0,495	0,17	64,5
30,0	6,50	8,86	0,472	0,33	72,8
30,0	6,50	8,86	0,458	0,67	85,3
30,0	6,50	8,86	0,452	1,33	104
30,0	6,50	8,86	0,443	2,00	113
30,0	6,50	8,86	0,423	4,00	133
30,0	6,50	8,86	0,398	26,00	303
30,0	6,50	8,86	0,366	50,2	378
30,0	6,50	8,86	0,273	171	459
30,0	7,00	9,46	0,554	0,00	0,28
30,0	7,00	9,46	0,554	0,17	106
30,0	7,00	9,46	0,465	0,33	105
30,0	7,00	9,46	0,446	0,67	137
30,0	7,00	9,46	0,437	1,33	137
30,0	7,00	9,46	0,432	2,00	304
30,0	7,00	9,46	0,410	4,00	344
30,0	7,00	9,46	0,377	25,3	535
30,0	7,00	9,46	0,372	49,8	629
30,0	7,50	8,26	0,233	0,00	0,96
30,0	7,50	8,26	0,555	0,17	104
30,0	7,50	8,26	0,467	0,33	136
30,0	7,50	8,26	0,453	0,67	158
30,0	7,50	8,26	0,444	1,33	211
30,0	7,50	8,26	0,434	2,00	207
30,0	7,50	8,26	0,431	4,00	246
30,0	7,50	8,26	0,420	26,5	323
30,0	7,50	8,26	0,378	48,7	484
30,0	7,50	8,26	0,268	96,0	647
30,0	7,50	8,26	0,285	171	665
30,0	8,00	7,90	0,434	0,00	0,00
30,0	8,00	7,90	0,370	0,17	99,2
30,0	8,00	7,90	0,347	0,33	142
30,0	8,00	7,90	0,354	0,67	170
30,0	8,00	7,90	0,341	1,33	188
30,0	8,00	7,90	0,322	2,00	185
30,0	8,00	7,90	0,317	4,00	224
30,0	8,00	7,90	0,273	25,0	486
30,0	8,00	7,90	0,261	44,5	785
30,0	8,00	7,90	0,256	96,0	888
30,0	8,00	7,90	0,396	165	913
30,0	8,50	8,32	0,555	0,00	0,00
30,0	8,50	8,32	0,471	0,17	81,5
30,0	8,50	8,32	0,493	0,33	119
30,0	8,50	8,32	0,462	0,67	117
30,0	8,50	8,32	0,449	1,33	142
30,0	8,50	8,32	0,453	2,00	125
30,0	8,50	8,32	0,432	4,00	170
30,0	8,50	8,32	0,378	23,0	254
30,0	8,50	8,32	0,280	52,8	312
30,0	8,50	8,32	0,270	97,4	489
30,0	8,50	8,32	0,318	170	670
40,0	6,50	8,10	0,463	0,00	0,00
40,0	6,50	8,10	0,330	0,17	73,2
40,0	6,50	8,10	0,382	0,33	74,4
40,0	6,50	8,10	0,368	0,67	106

Nastavak tabele II-1.

40,0	6,50	8,10	0,356	1,33	107
40,0	6,50	8,10	0,346	2,00	98,3
40,0	6,50	8,10	0,320	4,00	135
40,0	6,50	8,10	0,263	24,0	310
40,0	6,50	8,10	0,244	47,5	366
40,0	6,50	8,10	0,226	92,0	606
40,0	6,50	8,10	0,315	165	888
40,0	7,00	7,79	0,454	0,00	0,19
40,0	7,00	7,79	0,342	0,17	76,6
40,0	7,00	7,79	0,333	0,33	78,0
40,0	7,00	7,79	0,341	0,67	128
40,0	7,00	7,79	0,321	1,33	157
40,0	7,00	7,79	0,321	2,00	144
40,0	7,00	7,79	0,296	4,00	197
40,0	7,00	7,79	0,276	25,0	345
40,0	7,00	7,79	0,234	48,0	385
40,0	7,00	7,79	0,208	98,0	497
40,0	7,00	7,79	0,325	170	787
40,0	7,50	7,75	0,464	0,00	0,10
40,0	7,50	7,75	0,356	0,17	166
40,0	7,50	7,75	0,370	0,33	119
40,0	7,50	7,75	0,330	0,67	136
40,0	7,50	7,75	0,324	1,33	209
40,0	7,50	7,75	0,318	2,00	220
40,0	7,50	7,75	0,308	4,00	216
40,0	7,50	7,75	0,290	25,0	405
40,0	7,50	7,75	0,233	48,0	551
40,0	7,50	7,75	0,204	98,0	783
40,0	7,50	7,75	0,303	170	833
40,0	8,00	7,57	0,466	0,00	0,11
40,0	8,00	7,57	0,348	0,17	76,2
40,0	8,00	7,57	0,332	0,33	133
40,0	8,00	7,57	0,271	0,67	159
40,0	8,00	7,57	0,320	1,33	173
40,0	8,00	7,57	0,320	2,00	198
40,0	8,00	7,57	0,304	4,00	230
40,0	8,00	7,57	0,261	24,5	516
40,0	8,00	7,57	0,240	52,5	538
40,0	8,00	7,57	0,239	96,0	614
40,0	8,00	7,57	0,214	169	963
40,0	8,50	7,25	0,462	0,00	0,18
40,0	8,50	7,25	0,367	0,17	125
40,0	8,50	7,25	0,348	0,33	142
40,0	8,50	7,25	0,342	0,67	172
40,0	8,50	7,25	0,361	1,33	241
40,0	8,50	7,25	0,344	2,00	189
40,0	8,50	7,25	0,341	4,00	259
40,0	8,50	7,25	0,280	23,0	536
40,0	8,50	7,25	0,268	51,50	660
40,0	8,50	7,25	0,253	94,5	792
40,0	8,50	7,25	0,230	172	1037

Tabela II-2. Vrednosti opštih parametara (doza hlora, pH, DOC, UV₂₅₄ i vreme) na osnovu kojih je izvršeno predviđanje sadržaja HAA u sirovoj vodi primenom *jednačine 34*

Doza Cl ₂ (mg/l)	pH	DOC (mg/l)	UV (cm ⁻¹)	t (h)	HAA6 (µg/l)
30,0	6,50	8,86	0,553	0,00	0,00
30,0	6,50	8,86	0,495	0,17	26,9
30,0	6,50	8,86	0,472	0,33	45,6
30,0	6,50	8,86	0,458	0,67	70,1
30,0	6,50	8,86	0,452	1,33	123
30,0	6,50	8,86	0,443	2,00	146
30,0	6,50	8,86	0,423	4,00	116
30,0	6,50	8,86	0,398	26,00	199
30,0	6,50	8,86	0,366	50,2	122
30,0	7,00	9,46	0,554	0,00	0,00
30,0	7,00	9,46	0,554	0,17	62,6
30,0	7,00	9,46	0,465	0,33	70,9
30,0	7,00	9,46	0,446	0,67	78,6
30,0	7,00	9,46	0,437	1,33	56,9
30,0	7,00	9,46	0,432	2,00	85,5
30,0	7,00	9,46	0,410	4,00	153
30,0	7,00	9,46	0,377	25,3	183
30,0	7,50	8,26	0,555	0,17	0,00
30,0	7,50	8,26	0,467	0,33	11,9
30,0	7,50	8,26	0,453	0,67	20,3
30,0	7,50	8,26	0,444	1,33	22,8
30,0	7,50	8,26	0,434	2,00	34,7
30,0	7,50	8,26	0,420	26,5	47,3
30,0	7,50	8,26	0,378	48,7	184
30,0	8,00	7,90	0,434	0,00	0,00
30,0	8,00	7,90	0,370	0,17	59,8
30,0	8,00	7,90	0,347	0,33	85,2
30,0	8,00	7,90	0,354	0,67	78,4
30,0	8,00	7,90	0,341	1,33	97,5
30,0	8,00	7,90	0,322	2,00	99,8
30,0	8,00	7,90	0,317	4,00	173
30,0	8,00	7,90	0,273	25,0	243
30,0	8,00	7,90	0,261	44,5	250
30,0	8,00	7,90	0,256	96,0	258
30,0	8,00	7,90	0,396	165	229
30,0	8,50	8,32	0,555	0,00	0,00
30,0	8,50	8,32	0,432	4,00	46,8
30,0	8,50	8,32	0,378	23,0	159
30,0	8,50	8,32	0,280	52,8	165
30,0	8,50	8,32	0,270	97,4	131
40,0	6,50	8,10	0,463	0,00	0,00
40,0	6,50	8,10	0,330	0,17	74,1
40,0	6,50	8,10	0,382	0,33	91,4
40,0	6,50	8,10	0,368	0,67	117
40,0	6,50	8,10	0,356	1,33	131
40,0	6,50	8,10	0,346	2,00	86,2
40,0	6,50	8,10	0,320	4,00	249
40,0	6,50	8,10	0,263	24,0	355
40,0	6,50	8,10	0,244	47,5	365
40,0	6,50	8,10	0,226	92,0	420
40,0	6,50	8,10	0,315	165	361
40,0	7,00	7,79	0,454	0,00	0,00
40,0	7,00	7,79	0,342	0,17	37,8
40,0	7,00	7,79	0,341	0,67	51,1
40,0	7,00	7,79	0,321	1,33	105
40,0	7,00	7,79	0,296	4,00	232

Nastavak tabele II-2.

40,0	7,00	7,79	0,276	25,0	271
40,0	7,00	7,79	0,234	48,0	339
40,0	7,00	7,79	0,208	98,0	409
40,0	7,00	7,79	0,325	170	394
40,0	7,50	7,75	0,464	0,00	0,00
40,0	7,50	7,75	0,356	0,17	32,1
40,0	7,50	7,75	0,370	0,33	43,9
40,0	7,50	7,75	0,330	0,67	51,6
40,0	7,50	7,75	0,324	1,33	74,1
40,0	7,50	7,75	0,318	2,00	124
40,0	7,50	7,75	0,308	4,00	144
40,0	7,50	7,75	0,233	48,0	265
40,0	7,50	7,75	0,204	98,0	358
40,0	7,50	7,75	0,303	170	369
40,0	8,00	7,57	0,466	0,00	0,00
40,0	8,00	7,57	0,348	0,17	7,35
40,0	8,00	7,57	0,332	0,33	5,68
40,0	8,00	7,57	0,271	0,67	45,0
40,0	8,00	7,57	0,320	1,33	53,0
40,0	8,00	7,57	0,320	2,00	25,6
40,0	8,00	7,57	0,304	4,00	70,0
40,0	8,00	7,57	0,261	24,5	311
40,0	8,00	7,57	0,214	169	338
40,0	8,50	7,25	0,462	0,00	0,00
40,0	8,50	7,25	0,367	0,17	6,50
40,0	8,50	7,25	0,348	0,33	11,9
40,0	8,50	7,25	0,342	0,67	34,8
40,0	8,50	7,25	0,361	1,33	15,7
40,0	8,50	7,25	0,344	2,00	59,8
40,0	8,50	7,25	0,314	4,00	80,7
40,0	8,50	7,25	0,280	23,0	124
40,0	8,50	7,25	0,268	51,50	280
40,0	8,50	7,25	0,230	172	336

BIOGRAFIJA



Aleksandra Tubić (rođena Aleksić) je rođena 26. decembra 1980. godine u Kikindi. Od svoje druge godine živi u Novom Sadu, gde je 1999. godine završila Srednju medicinsku školu „7 April“ (smer farmaceutski tehničar). Iste godine upisala se na Prirodno-matematički fakultet u Novom Sadu, Departman za hemiju, smer diplomirani hemičar. Diplomirala je 2003. godine sa prosečnom ocenom 9,48. Iste godine se zaposlila na Prirodno-matematičkom fakultetu u Novom Sadu, Departman za hemiju, Katedra za hemijsku tehnologiju i zaštitu životne sredine.

2004. godine je upisala doktorske studije, oblast hemija, na Prirodno-matematičkom fakultetu u Novom Sadu, i izabrana je u zvanje istraživača-pripravnik za užu naučnu oblast Zaštita životne sredine. 2008. godine na istom fakultetu je izabrana u zvanje istraživača-saradnika za užu naučnu oblast Zaštita životne sredine.

U periodu od 2001-2003 godine bila je stipendista Ministarstva prosvete i sporta SRJ. 2002. godine dobila je stipendiju Ambasade Kraljevine Norveške u Beogradu, dok je 2004. godine bila stipendista Republičke fondacije za razvoj naučnog i umetničkog podmlatka i dobitnik nagrade Srpskog hemijskog društva i Univerziteta u Novom Sadu za postignut uspeh tokom studiranja.

Član je stručnih asocijacija: IWA – International Water Association, Srpsko hemijsko društvo, Jugoslovensko društvo za zaštitu voda, Savez inženjera i tehničara Srbije.

Koautor je i autor tri rada u časopisima međunarodnog značaja; četiri saopštenja na međunarodnim skupovima štampanih u celini; tri rada saopštena u vodećim časopisima nacionalnog značaja; osam poglavlja u knjigama; sedamnaest radova saopštenih na skupu nacionalnog značaja štampanih u celini i jednog rada saopštenog na skupu nacionalnog značaja štampanog u izvodu. Do sada je, kao saradnik, učestvovala na više domaćih i međunarodnih projekata.

Novi Sad, 10.05.2010.

Aleksandra Tubić

UNIVERZITET U NOVOM SADU
PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET
KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA

Redni broj:

RBR

Identifikacioni broj:

IBR

Tip dokumentacije: Monografska dokumentacija

TD

Tip zapisa: Tekstualni štampani materijal

TZ

Vrsta rada: doktorska disertacija

VR

Autor: Aleksandra Tubić

Au

Mentor: dr Jasmina Agbaba, docent PMF-a u Novom Sadu

MN

Naslov rada: „Efekti primene ozona, ozon/vodonik-peroksida i hipohlorita na promenu sadržaja prirodnih organskih materija i oksidacionih nusproizvoda u vodi nakon procesa koagulacije, flokulacije i adsorpcije“

NR

Jezik publikacije: srpski (latinica)

JP

Jezik izvoda: srpski/engleski

JI

Zemlja publikovanja: Republika Srbija

ZP

Uže geografsko područje: AP Vojvodina

ZGP

Godina: 2010.

GO

Izdavač: Autorski reprint

IZ

Mesto i adresa: Novi Sad, Trg Dositeja Obradovića 3

MA

Fizički opis rada: (8/210/267/76/89/-/2)

(broj poglavlja/strana/lit.citata/tabela/slika/grafika/prilog)

FO

Naučna oblast: hemija

NO

Naučna disciplina: zaštita okoline

ND

Predmetna odrednica/Ključne reči: voda za piće, prirodne organske materije, koagulacija, ozon, ozon/vodonik-peroksid, oksidacioni nusproizvodi

UDK:

Čuva se: Biblioteka Departmana za hemiju, biohemiju i zaštitu životne sredine PMF-a u Novom Sadu

ČU

Važna napomena:

VN

Izvod: Cilj ovog rada je bio da se ispita uticaj ozona i ozon/vodonik-peroksida na efikasnost uklanjanja POM i prekursora oksidacionih nusproizvoda, procesima koagulacije, flokulacije i adsorpcije. Posebna pažnja posvećena je ispitivanju uticaja navedenih procesa na sadržaj prekursora oksidacionih nusproizvoda hlora (trihalometana i halosirćetnih kiselina), kao i na uticaj hipohlorita na formiranje ovih jedinjenja u tretiranoj vodi. Analiza hemijskih karakteristika sirove podzemne vode korišćene u ispitivanjima pokazuje da sadrži visok nivo POM pretežno hidrofobnog karaktera ($PB = 37,7 \pm 0,60$ mg $KMnO_4/l$; $DOC = 9,27 \pm 0,92$ mg C/l ; $UV_{254} = 0,497 \pm 0,015$ cm^{-1} ; $SUVA = 5,36 \pm 0,49$ l $mg^{-1} m^{-1}$; $PFTHM = 555 \pm 128$ $\mu g/l$; $PFHAA = 245 \pm 54,9$ $\mu g/l$), kao i visoku koncentraciju arsena ($51,7 \pm 16,4$ $\mu g/l$).

Poređenjem uticaja dve ispitivane vrste koagulanata ($FeCl_3$ i $FeCl_3/PACl$) utvrđeno je da imaju različite mehanizme uklanjanja POM i prekursora oksidacionih nusproizvoda. $FeCl_3/PACl$ omogućava smanjenje sadržaja POM izraženih preko vrednosti DOC, PB, UV_{254} apsorpcije i SUVA za 54%, 71%, 88% i 74%, u odnosu na sirovu vodu respektivno, dok se koagulacijom sa $FeCl_3$ postiže smanjenje DOC, PB, UV_{254} apsorpcije i SUVA za 51%, 48%, 61% i 21%, respektivno. U vodi nakon koagulacije sa $FeCl_3$ zaostaju POM hidrofobnog karaktera ($SUVA = 5,12$ l $m^{-1} mg^{-1}$), dok se POM u koagulisanjoj vodi sa $FeCl_3/PACl$, mogu okarakterisati kao hidrofilne ($SUVA = 1,70$ l $m^{-1} mg^{-1}$). Koagulacija sa $FeCl_3$ i $FeCl_3/PACl$ omogućila je smanjenje sadržaja arsena u vodi za preko 95%, pri čemu su koncentracije As u koagulisanjoj vodi bile niže od 10 $\mu g/l$. Ozon i O_3/H_2O_2 proces pokazuju sličnu efikasnost u smanjenju sadržaja POM i prekursora oksidacionih nusproizvoda. Poređenjem kombinovanih tretmana koji obuhvataju oksidacioni predtretman i koagulaciju, utvrđeno je da efikasnost koagulacije sa $FeCl_3$ i $FeCl_3/PACl$ u smanjenju vrednosti DOC, PB, UV_{254} , SUVA, PFTHM i aldehida, uglavnom zavisi od mehanizma delovanja samih koagulanata, dok ozon i O_3/H_2O_2 proces doprinose smanjenju vrednosti ovih parametara kroz oksidaciju i izdvajanje lako

isparljivih komponenti iz vode stripingom gasa. Sa aspekta promene sadržaja prekursora HAA, ozon i O_3/H_2O_2 proces omogućavaju povećanje efikasnosti procesa koagulacije sa $FeCl_3$ i $FeCl_3/PACl$, u odnosu na koagulaciju bez oksidacionog predtretmana.

Kada se uzmu u obzir vrednosti svih navedenih parametara, kao i primenjenje doze oksidacionih sredstava i koagulanata, najbolji rezultati u uklanjanju POM i prekursora oksidacionih nusproizvoda (smanjenje vrednosti DOC za 55%, UV_{254} i SUVA za više od 90%, u odnosu na sirovu vodu; $PB = 7,70 \text{ mg KMnO}_4/l$; $PFTHM = 158-188 \text{ } \mu\text{g}/l$; $PFHAA = 33,0-53,8 \text{ } \mu\text{g}/l$ i sadržaj aldehida $16,7-17,9 \text{ } \mu\text{g}/l$) postižu se primenom tretmana koji obuhvataju oksidacioni predtretman ozonom ($3,0 \text{ g O}_3/m^3$), odnosno O_3/H_2O_2 ($3,3 \text{ g O}_3/m^3$; $H_2O_2:O_3 = 1:1$), koagulaciju ($30 \text{ g FeCl}_3/m^3 / 30 \text{ g Al}/m^3$) uz recirkulaciju flokulacionog mulja i adsorpciju na zeolitu, flokulaciju, sedimentaciju i filtraciju na peščano/antracitnom filtru.

Za završnu obradu vode GAU filtracijom pre procesa dezinfekcije, na osnovu svih ispitivanih parametara, kao najefikasniji u uklanjanju POM i prekursora oksidacionih nusproizvoda (THM, HAA i aldehida) pokazao se GAU Norit Row 0,8 Supra.

Hlorisanjem u simuliranim uslovima dezinfekcije, utvrđeno je da voda dobijena nakon GAU filtracije u ispitivanim tretmanima, ima zadovoljavajući kvalitet sa aspekta sadržaja THM i HAA (sadržaj THM je $69,7-77,4 \text{ } \mu\text{g}/l$; koncentracija DCAA je $< MDL$) čije su maksimalno dozvoljene koncentracije regulisane u vodi za piće ($100 \text{ } \mu\text{g}/l$ za THM i $50 \text{ } \mu\text{g}/l$ za DCAA).

Statističkom obradom podataka iz laboratorijskih i pilot ispitivanja utvrđene su empirijske zavisnosti koje se mogu primenjivati za predviđanje koncentracije THM i HAA u tretiranoj vodi nakon tretmana ispitivanih na pilot postrojenju. Da bi se mogle primeniti za druge vrste vode i drugačije dizajnirane tetmane, neophodno je izvršiti validaciju primenom nezavisnog seta podataka.

Svi rezultati dobijeni u toku istraživanja ukazuju na neophodnost primene oksidacionih sredstava u tretmanu ispitivane podzemne vode. Zbog različitog mehanizma delovanja, neophodno je izvršiti odabir odgovarajuće vrste i doze oksidacionog sredstva, kao i koagulantu u tretmanu vode za piće, uzimajući u obzir karakteristika sirove vode i efikasnost koja se želi postići. Primena optimalnih doza ozona i O_3/H_2O_2 omogućava povećanje efikasnosti uklanjanja POM i prekursora oksidacionih nusporizvoda, procesima koagulacije, flokulacije i adsorpcije. Odabirom odgovarajućih uslova tretmana postiže se da i nakon hlorisanja u postupku dezinfekcije, voda zadovoljava kriterijume kvaliteta vode za piće, sa aspekta sadržaja trihalometana i halosirćetnih kiselina.

IZ

Datum prihvatanja teme od strane NN Veća: 16.07.2009.

DP

Datum odbrane:

DO

Članovi komisije:

(Naučni stepen/ime/zvanje/fakultet)

KO

Predsednik: dr Božo Dalmacija, redovni profesor, Prirodno-matematički fakultet u Novom Sadu

Član: dr Jasmina Agbaba, docent, Prirodno-matematički fakultet u Novom Sadu, mentor

Član: dr Ivana Ivančev-Tumbas, redovni profesor, Prirodno-matematički fakultet u Novom Sadu

Član: dr Mile Klašnja, redovni profesor, Tehnološki fakultet u Novom Sadu

**UNIVERSITY OF NOVI SAD
FACULTY OF SCIENCE
KEY WORDS DOCUMENTATION**

Accession number:

ANO

Identification number:

INO

Document type: Monographic publication

DT

Type of record: Textual material, printed

TR

Contents code: theses

CC

Author: Aleksandra Tubić

AU

Mentor: dr Jasmina Agbaba, assistant professor

MN

Title: "Effect of ozone, ozone/hydrogen peroxide and hypochlorite on natural organic matter and oxidation by-products content in water after coagulation, flocculation and adsorption processes"

TI

Language of text: Serbian

LT

Language of abstract: Serbian/English

LA

Country of publication: Serbia

CP

Locality of publication: AP Vojvodina

LP

Publication year: 2010.

PY

Publisher: Authors reprint

PU

Publ.place: Novi Sad, Trg Dositeja Obradovića 3

PP

Physical description: (8/210/267/76/89/-/2)

(chapters/pages/literature/tables/pictures/graphs/additional lists)

PD

Scientific field: Chemistry

SF

Scientific discipline: Environmental protection

SD

Subject/Key words: drinking water, natural organic materials, coagulation, ozone, ozone/hydrogen peroxide, oxidation by-products

SKW

UC:

Holding data: Department of Chemistry, Biochemistry and Environmental protection (library), 21000 Novi Sad, Trg Dositeja Obradovića 3

HD

Note:

N

Abstract: The aim of this work was to investigate influence of ozone and ozone/hydrogen peroxide on efficiency of coagulation, flocculation and adsorption on natural organic matter and oxidation by-products removal. Special attention was dedicated to investigation of these processes on chlorine oxidation by-products (trihalomethanes and haloacetic acids) as well as on hypochlorite influence on formation of these compounds in treated water. The analysis of chemical characteristics of raw ground water used in this investigation show that it contains high amount of NOM, mainly of hydrophobic nature (PB = $37,7 \pm 0,60$ mg KMnO_4/l ; DOC = $9,27 \pm 0,92$ mg C/l; UV_{254} = $0,497 \pm 0,015$ cm^{-1} ; SUVA = $5,36 \pm 0,49$ $\text{l mg}^{-1} \text{m}^{-1}$; PFTHM = 555 ± 128 $\mu\text{g/l}$; PFHAA = $245 \pm 54,9$ $\mu\text{g/l}$) as well as high arsenic concentration ($51,7 \pm 16,4$ $\mu\text{g/l}$).

Comparing the influences of two investigated coagulants (FeCl_3 and $\text{FeCl}_3/\text{PACl}$) it was observed that they have different mechanisms of NOM and oxidation by-products precursors' removal. $\text{FeCl}_3/\text{PACl}$ enables reduction of DOC, PB, UV_{254} absorbance and SUVA value for 54%, 71%, 88% i 74%, respectively, relative to raw water. Coagulation with FeCl_3 provides reduction of DOC, PB, UV_{254} absorbance and SUVA for 51%, 48%, 61% i 21%, respectively. In water coagulated with FeCl_3 remains NOM of hydrophobic nature (SUVA = $5,12$ $\text{l m}^{-1} \text{mg}^{-1}$) while NOM in coagulated water with $\text{FeCl}_3/\text{PACl}$ can be characterized as hydrophilic (SUVA = $1,70$ $\text{l m}^{-1} \text{mg}^{-1}$). Coagulation with FeCl_3 and $\text{FeCl}_3/\text{PACl}$ enables arsenic content reduction for over 95% relative to raw water, with As concentrations in coagulated water below of 10 $\mu\text{g/l}$. Ozone and $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ process demonstrates similar efficiency in NOM and oxidation by-products precursors content reduction. Comparing combined treatment which includes oxidation pretreatment and

coagulation, it was observed that efficiency of coagulation in DOC, PB, UV₂₅₄, SUVA, PFTHM and aldehydes reduction mainly depends on coagulants activity mechanisms, while ozone and O₃/H₂O₂ process contributes to reduction of these parameters through oxidation and removal of volatile compounds from water by gas stripping. Ozone and O₃/H₂O₂ process enables increase of coagulation efficiency for HAA precursor's removal, comparing to coagulation without oxidation pretreatment.

Taking into account all measured parameters as well as applied doses of oxidation reagents and coagulants, it can be concluded that the best results in NOM and oxidation by-products precursors content reduction (decrease of DOC for 55%, UV₂₅₄ i SUVA for more then 90%, related to raw water; PB = 7,70 mg KMnO₄/l; PFTHM =158-188 µg/l; PFHAA = 33,0-53,8 µg/l and content of aldehydes 16,7-17,9 µg/l) can be obtained by treatments which include oxidation pretreatment with ozone (3,0 g O₃/m³), as well as with O₃/H₂O₂ (3,3 g O₃/m³; H₂O₂:O₃ =1:1), coagulation (30 g FeCl₃/m³ / 30 g Al/m³), with flocculation sludge recirculation and zeolit adsorption, flocculation, sedimentation and filtration on sand/antracite filter.

For the final water treatment with GAC filtration before disinfection process, based on all parameters, GAC Norit Row 0,8 Supra was the most efficient in NOM and oxidation by-products precursors reduction (THM, HAA and aldehydes).

After chlorination in simulated disinfection conditions, it was determined that water after GAC filtration in investigated treatments has satisfactory quality in terms of regulated THM and HAA (content of THM is 69,7-77,4 µg/l; concentration of DCAA is < MDL) which maximal allowable level for drinking water is established (100 µg/l for THM and 50 µg/l for DCAA).

By statistical analysis of data obtained in laboratory and pilot scale experiments it was determined empirical relations for THM and HAA concentration predictions in treated water.

All obtained results in this research indicate that oxidation reagents need to be applied in treatment of investigated ground water. Because of different action mechanism, it is necessary to select the adequate type and dose of oxidation reagent and coagulant in water treatment, taking into account characteristics of raw water and efficiency that needs to be achieved. Application of optimal doses of ozone and O₃/H₂O₂ enables increase of coagulation, flocculation and adsorption efficiency in NOM and oxidation by-products precursors' removal. Selection of adequate treatment conditions provides that after chlorination in disinfection process water satisfies drinking water quality criteria, in terms of trihalomethanes and haloacetic acids.

A

Accepted by the Scientific Board on: 16.07.2009.

ASB

Defended:

DE

Thesis defend board:

(Degree/name/surname/title/faculty)

DB

Chairman: Dr Božo Dalmacija, Full Professor, Faculty of Sciences, Novi Sad

Member: Dr Jasmina Agbaba, Assistant Professor, Faculty of Sciences, Novi Sad, advisor

Member: Dr Ivana Ivančev-Tumbas, Full Professor, Faculty of Sciences, Novi Sad

Member: Dr Mile Klašnja, Full Professor, Faculty of Technology, Novi Sad